

MÓDSZERTANI KÖZLEMÉNYEK

RÖNTGENDIFFRAKCIÓS
ÁSVÁNYHATÁROZÁS

RÖNTGENFLUORESCENCIÁS
SZÍNKÉPELEMZÉS
A FÖLDTANI ANYAGVIZSGÁLATBAN

INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁS
MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA
AZ ÁSVÁNYTANI VIZSGÁLATOKBAN

Lektorok:

**DR. BOGNÁR LÁSZLÓ
DR. PANTÓ GYÖRGY
DR. NEMECZ ERNŐ**

Írta:

**DR. VICZIÁN ISTVÁN
RISCHÁK GÉZA
DR. FÖLDVÁRI MÁRIA**

Szakszerkesztő:

TÓTHNÉ MAKK ÁGNES

Technikai szerkesztő:

HORVÁTHNÉ OLLÁRY GABRIELLA

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet
Felelős Kiadó: DR. HAMOR GÉZA igazgató
Készült a Magyar Állami Földtani Intézet nyomdájában,
IBM Composer szedőgépen, rotaprint sokszorosítással
Felelős vezető: Münnich Dénes
Ívterjedelem: 6,1 A/5. Példányszám: 500. Engedélyszám: 50204/86.

**ISSN 0324 4571
ISBN 963 671 062 7**

RÖNTGENDIFFRAKCIÓS ÁSVÁNYHATÁROZÁS

Írta:
Dr. Viczián István

1. BEVEZETÉS

E rövid tájékoztatónak kettős célja van: egyrészt ismertetnie kell a Magyar Állami Földtani Intézet Röntgenlaboratóriumában használt röntgendiffrakciós ásványhatározási módszereket, másrészt rá kell mutatnia azok földtani jelentőségére. Az *első feladattal kapcsolatban* néhol igyekeztem a jelenleg használt módszereken túl olyan, az irodalomból ismert egyéb lehetőségekre is felhívni a figyelmet, amelyeket ugyan még nem használunk, de bevezetésük célszerű lenne. A *földtani alkalmazásokra* több helyen utalok az egyes ásványok tárgyalása során, míg a röntgendiffrakciós ásványhatározás földtani alkalmazásának általános kérdéseivel a tájékoztató végén külön is foglalkozom.

A röntgendiffrakciós módszer *fizikai alapjait és műszeres vonatkozásait* számos kézikönyv tárgyalja (pl. ZUSSMAN J. 1969). Ilyenek magyar szerzőktől is megjelentek, pl. az Ásványtani praktikum megfelelő fejezete (NEMECZ E. in SZTRÓKAY K. I. et al. 1970), ill. a NÁRAY-SZABÓ I. és munkatársai által írt jegyzet (1965). Nagyobb hiány mutatkozik olyan összefoglalásban, amely a kérdést az ásványok szempontjából tárgyalja.

Az *ásványhatározás feladata*, általánosan megfogalmazva, *nagyon egyszerűnek látszik*. A feladat az, hogy az ismeretlen anyagról készült felvételt standard adatgyűjteményekkel hasonlítsuk össze, és kiválasszuk a standard adatok közül annak a fázisnak (ill. azoknak a fázisoknak) az adatait, amelyekkel az ismeretlen anyagról készült felvételünk megegyezik. A leghasználatosabb ilyen röntgen-adatgyűjtemény az amerikai JCPDS-kártyarendszer, amely mindenféle vegyület adatait gyűjti, de külön kötetben összefoglalva kiadták csak az ásványok kártyáit is (Selected Powder Diffraction Data for Minerals, 1974, 1981). A gyakorlat azonban azt mutatja, hogy az összehasonlítás nem mehet gépiesen, hanem tudni kell, hogy mely reflexiók, és azoknak mely tulajdonságai (d-pozíció, intenzitás, profil stb.) az ásványnak milyen jellemzőire nézve (pl. izomorf helyettesítés, rendezettség, szimmetria stb.) adnak felvilágosítást. Az alábbiakban tehát a röntgendiffrakciós ásványhatározásnak ezt az ásványok szempontjából való tárgyalását tekintem feladatomnak. Jobban megközelíti ezt a célt a nyers adatokat tartalmazó JCPDS-kártyáknál CHEN P.—Y. (1977) összeállítása, aki agyagok és rokon kőzetek ásványos alkotórészeinek nemcsak legfontosabb röntgenadatait közli, hanem a meghatározásukra felhasználható legfontosabb diagramokat is. Az egyes speciális ásványcsoportokra is több ilyen szellemű határozókönyv jelent meg, amelyeket a megfelelő helyen említek meg.

Ebben az ismertetésben *csak a minőségi határozás kérdéseivel foglalkozom*, és csak utalok arra, hogy a laboratóriumunkban használatos mennyiségi módszereket már több cikkben ismertettük (VICZIÁN I. 1967, RISCHÁK G. – VICZIÁN I. 1974, GHONEIM M. A. F. – VICZIÁN I. 1977). Elsősorban a fontosabb közetalkotó ásványokra térek ki. A tárgyalás sorrendje megegyezik nagy vonalakban a KOCH–SZTRÓKAY-féle Ásványtan könyv (1967) rendszerével, bár célszerűségi okokból az ismertetett ásványokat rendszertanilag nagyon különböző szintű egységekbe csoportosítva veszem sorra.

Végül megemlítem, hogy a röntgendiffrakció nemcsak az ásványok azonosítására és mennyiségi meghatározására való. Az alapvető alkalmazása ennek a módszernek az ásványtanban tulajdonképpen a *szerkezetvizsgálat*. A fázisok minőségi és mennyiségi meghatározása is annál pontosabb és mélyebb, minél többet felhasznál a szerkezetvizsgálat eredményeiből. Elsősorban ezen az úton várhatók a jelentős új földtani eredmények is a röntgenvizsgálatoktól.

2. ÁSVÁNYOK ÉS ÁSVÁNYCSOPORTOK RÖNTGENDIFFRAKCIÓS JELLEMZŐI

2.1. Grafit

A szerves anyag grafittá rendeződését jól nyomon lehet követni a grafit 002 indexű reflexiójának ($3,37 \text{ \AA}$) fokozatos élesedésével és eltolódásával. Ezt egy „grafitosodási fok” nevű mérőszámmal lehet kifejezni (TAGIRI M. 1981), amely a kőzet metamorf átalakulási fokára lehet jellemző. A csúcs félmagasság-szélessége közvetlenül is jól használható mérőszám („grafit kristályossági fok”, KOSINOWSKI M. H. F. – AHRENDT H. 1981). A vizsgálatot célszerű a kvarc és a szilikátok előzetes HF-os kioldása után végezni.

Az Alsóvadász–1. fúrás paleozóos agyagpala összletéből RISCHÁK G. és DIENES I. (lásd RADÓCZ GY. 1968) vizsgált röntgendiffrakciós módszerrel grafitokat.

2.2. Pirit, vas-oxidok és -hidroxidok

A **hematit**, a **goethit** és a **pirit** egy-egy erős vonala gyakorlatilag egybeesik 33° 2 θ -ra ($2,7 \text{ \AA}$) körül. Ezért megkülönböztetésük kis mennyiségben nehéz lehet, ha egy-egy másik erős reflexiójuk nem észlelhető elég jól. Ezek a következők: pirit: $1,63 \text{ \AA}$, hematit: $1,69 \text{ \AA}$, goethit: $4,18 \text{ \AA}$.

A „**limonit**” néven összefoglalt ásványkeverékbe a goethiten kívül a sokkal ritkább lepidokrokit, valamint az egyes kőzetekben, pl. terresztrikus agyagokban gyakori röntgenamorf vashidroxidok is beletartozhatnak. Ez utóbbiak csak más módszerekkel, pl. termikus úton mutathatók ki.

A **goethit** rácsszerkezetébe a vas helyébe alumínium épülhet be, ami az 130 (kb. $2,69 \text{ \AA}$) és az 111 (kb. $2,44 \text{ \AA}$) reflexiók eltolódása révén jól nyomon követhető (JÓNÁS K. – SOLYMÁR K. 1970, TAYLOR R. M. – SCHWERTMANN U. 1978).

2.3. Alumínium-oxid-hidroxidok

A bauxit-ásványok műszeres meghatározásáról az ALUTERV–FKI adott ki tájékoztató kötetet (GROMA G. (szerk.) 1980). A Földtani Intézetben újabban FÖLDVÁRI M. és FARKAS L. (1981) készítettek a témáról a röntgen-módszereket is tárgyaló módszertani összefoglalást. A kristályszerkezeti paraméterek viszonylagos állandóságát mutatta ki FARKAS L. **böhm**it és **diaszpor** porfelvételtől való szerkezetfinomítási vizsgálatával (FARKAS L. et al. 1977, FARKAS L. 1980, ill. KLUG A. – FARKAS L. 1981).

Ezeknél az ásványoknál nem lehet számítani olyan mérvű vas-beépülésre az alumínium helyére, mint aminek a fordítottját a goethitnél észlelték.

2.4. Szilícium-oxidok

Eltérő röntgen-vonalaik alapján a három fő SiO_2 -változat, a **kvarc**, a **krisztobalit** és a **tridimit**, valamint ezek alacsony- és magashőmérsékletű módosulatai jól megkülönböztethetők. Az **opál** – mint amorf anyag – ideális esetben nem ad röntgen-reflexiókat. A szerkezet rendeződése következtében azonban $4,05 \text{ \AA}$ körül fokozatosan kiemelkedik és élesedik egy csúcs. További rendeződés következtében egy kétmaximumos széles reflexiót kapunk, ahol a széles háttérből kiemelkedő két éles csúcs kb. $4,1$ és $4,3 \text{ \AA}$ -nél van, ezek közül a $4,1 \text{ \AA}$ -ös az erősebb. Ez utóbbi fázist a nemzetközi irodalom **opál-CT**-nek nevezi, TAKÁCS J. (1982) szerint helyesebb a „hosszútávon rendezett opál” elnevezés. Az opál rendeződésének fokozataival jól lehet jellemezni eredetileg amorf kovaüledékek (pl. tűzkő, diatomás iszap) diagenetikus átalakulásának stádiumait (IIYIMA A. – TADA R. 1981, PISCIOTTO K. A. 1981).

Magyarországi jura tűzkövek röntgendiffrakciós jellemzésével BÁRDOSSY GY. et al. (1965) foglalkoztak. Algériából származó, opál-CT-tartalmú diatomás üledékek műszeres vizsgálatáról FÖLDVÁRI M. – VICZIÁN I. (1979) készítettek a MÁFI-ban rövid jelentést.

2.5. Mangán-oxid-hidroxidok

A mangán-ásványok, így a különböző mangán-oxid-hidroxidok porfelvételi adatainak teljes és korszerű gyűjteményét találjuk a VARENTSOV T. M. és GRASSELLY GY. által szerkesztett mangán-monográfiában (FRENZEL G. 1980).

2.6. Sziget-, csoport- és láncsilikátok

Az **olivinek** Mg_2SiO_4 mól-%-a jól meghatározható az 130 reflexió eltolódásának függvényében ($2,8 \text{ \AA}$ körül, POLLACK S. S. – CHI R. D. 1972).

A **gránátoknál** is van hasonló összefüggés az a_0 rácsparaméter, valamint a 2- és 3-értékű kationok mennyisége között. Ezt az összefüggést FARKAS L.-nak is sikerült alátámasztania, aki gránátokat egykristály-módszerrel vizsgált (1976).

Az epidot-féléken belül az **epidot**, a **klinozoizit** és a **zoizit** közel hasonló felvételt ad. A két első monoklin ásvány abban különbözik a rombos zoizittól, hogy megnövekszik reflexióik száma (pl. a zoizit: $2,69 \text{ \AA}$ reflexiója közelében a klinozoizitnak két erős reflexiója van: $2,67$ és $2,68 \text{ \AA}$ -nél, JCPDS-kártya-adatok, 13–562 és 21–128 sz.). Ez azonban átlagos felbontású diffraktogramon nehezen észlelhető. Anchimetamorf bázisos magmás eredetű kőzetekben az epidot-félék pumpellyittel együtt fordulhatnak elő. A felismerést nehezíti, hogy néhány erős csúcsuk közel esik egymáshoz. A **pumpellyitre** diagnosztikus lehet viszont a $2,74$ és a $3,79 \text{ \AA}$ -ös reflexió (JCPDS 10–447 sz.).

A piroxének és amfibolok egymástól élesen eltérő porfelvételt adnak, de a csoportokon belül az egyes tagok megkülönböztetésére a pormódszer kevésbé alkalmas. Az Intézet Röntgenlaboratóriumában DIENES I. (1971) foglalkozott piroxénnel, de ő is csak kristálykémiai szempontból. A piroxének kimutatását magmás kőzetekben az is nehezíti, hogy sok reflexiójuk esik egybe a földpátokéval.

2.7. Rétegszilikátok (általános jellemzés)

A rétegszilikátok, elsősorban az agyagásványok a röntgendiffrakciós meghatározás egyik klasszikus területét képezik, amit az ezzel foglalkozó fontos monográfiák nagy száma is mutat (BROWN G. (ed.) 1961, CARROLL D. 1970, THOREZ J. 1975, 1976, NEMECZ E. 1973, 1981b).

A rétegszilikátok porfelvételén meg kell különböztetni a 00l indexű bázisreflexiók és az általános helyzetű, hkl indexű, nem-bázissíkokról jövő, ún. hkl-reflexiók sorozatát. Ezek intenzitásának egymáshoz való viszonya a szemcséknek a preparátumon belüli ki-tüntetett orientációjával függ össze, ezért a felvételek értelmezéséhez a preparálási módszer ismerete is nagyon szükséges.

A rétegszilikátokhoz tartozó agyagásványoknál erősen befolyásolja a diffrakciós felvétel jellegét a finom szemcseméret következtében a preparátum fizikai-kémiai állapota (pl. adszorbeált kationok, víztartalom, szerves komplexek, szemcseméret-eloszlás stb.). Ezért a mintaelőkészítésre és a preparálásra az agyagásványoknál külön gondot kell fordítani.

A rétegszilikátok szerkezetének alapelemei tulajdonképpen a kétdimenziós kristályoknak felfogható szilikát-rétegek. Ezek különböző rendezettségi fokú és geometriai elrendeződésű egymásra következéséből épül fel a rács. Az így kialakuló politíp módosulatok és rendezettségi fokozatok erősen befolyásolják a hkl-reflexiók helyzetét, intenzitását és alakját (ĐUROVIĆ S. 1981). Tovább bonyolódik a diffrakciós kép, ha nem egynemű rétegek követik egymást a szerkezetben. Az így létrejövő kevert rétegű agyagásványok elsősorban a 00l reflexiók alapján ismerhetők fel (DRIC V. A. – SZAHAROV B. A. 1976).

A szilikát-rétegen belül az oktaédes pozíció betöltésének módja hat ki jelentősen a diffrakciós képre, elsősorban a 060 reflexióra. Dioktaédes betöltés esetén ennek értéke általában 1,49–1,51 Å, míg trioktaédes betöltés esetén 1,53–1,54 Å. Az ún. „nehéz atomok” (elsősorban a vas) mennyisége az oktaédes pozícióban jellemző módon változtatja meg a bázisreflexiók intenzitásvizonyait, míg a $2Al^{3+}$ – $3Mg^{2+}$ helyettesítés kevésbé változtatja meg az intenzitásokat. Különböző intenzitás-összehasonlításokon alapul több Fe-meghatározó módszer, pl. a biotit, a kloritok csoportjában (lásd ott).

2.7.1. Kaolinit-csoport

A kaolinit-csoport politíp tagjai, a kaolinit, dickit és nakrit bázisreflexiói gyakorlatilag nem különböznek egymástól, de jellegzetes hkl-reflexióik alapján jól elkülöníthetők.

Magának a kaolinitnek különböző rendezettségi fokú változatai ismeretesek. A rendezettség növekedése kifejezésre jut a bázisreflexió élesedésében (BRINDLEY G. W. – KURTOSSY S. S. 1961), valamint a hkl-reflexiók számának növekedésében és élesedésében. Ez utóbbin alapul az ún. HINCKLEY-index, amely az $11\bar{1}$ -, $1\bar{1}0$ - és 020 reflexiók szétválását fejezi ki (a $4,1\text{--}4,5$ Å tartományban, HINCKLEY D. N. 1963). A magyar szakirodalomban TÓTH M. (1975) foglalkozott a kaolinit rendezettségi fokának jellemzésével, és egy új komplex mérőszámot vezetett be. A kaolinit rendezettségi fokának nagy szerepe lehet a bauxitgenetikában és a diagenezisfok jellemzésében.

A kaolinit meghatározásában és más 7 Å-nél reflexiót adó ásványoktól való elkülönítésében nagy szerepe van különböző szerves vegyületekkel alkotott, ún. interkalációs vegyületeinek, amelyek a bázistávolságot növelik meg (pl. kálium-acetát, WADA K. 1961; dimetil-szulfoxid, GONZÁLEZ GARCÍA – SÁNCHEZ CAMAZANO 1968).

A halloysit vízmentes és hidratált állapotban fordulhat elő, ennek megfelelően 001 bázisreflexiója 7 Å-nél, ill. 10 Å-nél van. A halloysit (10 Å) 105°C -on hevítve halloysit (7 Å)-be megy át. NEMECZ E. (1981a), ill. CSILLAG J. – DRAZSDIK L. a felsőpetényi tűzállóagyag-telep alsó szintjéből írtak le halloysitot (1981).

2.7.2. Talk és pirofillit

E két ásvány bázisreflexiója néhány tízed Å-mel kisebb, mint 10 Å, ezáltal a csillámkóttól elkülönül (talk: $9,35$ Å, pirofillit: $9,21$ Å). Egymástól, valamint az ugyancsak 10 Å-nél valamivel kisebb bázisreflexiójú paragonittól ($9,6$ Å) azonban csak a magasabbrendű bázisreflexiók (pl. 003) helyzete alapján különböztethetők meg biztosan.

A pirofillitnek *2 politip módosulata* ismert, egy egyrétegű triklin és egy kétrétegű monoklin (BRINDLEY G. W. – WARDLE R. 1970), amelyek hkl-reflexióikban különböznek egymástól.

Magyarországon a Velencei-hegységben NEMECZ E. mutatott ki pirofillitet Pázmándon (1980).

2.7.3. Dioktaéderes csillámok

„Fehér” K-csillámok (javasolt etalon-adatok):

illit 1Md	LEVINSON A. A. 1955
muszkovit (illit) (szint.) 1M	7–25 (JCPDS)
muszkovit (illit) (szint.) $2M_1$	7–32 (JCPDS)
muszkovit 3T	7–42 (JCPDS)

Az „illit” rendszertani helyét az AIPEA Nevezéktani Bizottságának még nem sikerült megnyugtatóan tisztáznia (BAILEY S. W. 1980). STRUNZ H. (1977) szerint „agyagszemcseméretű hidromuszkovitokat gyakran illitnek neveznek”. Mivel a hidromuszkovit és a muszkovit röntgendiffrakcióval nem különböztethető meg, az illit és muszkovit megjelölést a fenti táblázatban vegyesen használom, a hidromuszkovit elnevezést pedig itt elhagytam.

A felsorolt *politíp változatok* a hkl-reflexiók alapján jól megkülönböztethetők (különösen a 2,7–4,0 Å tartományban). Az 1Md változat vonalszegénységével különbözik 1M-től. A közölt por-adatsor Fithian illitről készült (LEVINSON A. A. 1955, 3., 4. táblázat). Mivel 1Md gyakorlatilag mindig agyag-szemcseméretű, itt csak az illit nevet használok. Fordítva viszont 3T eddig még agyag-méretben nem ismert, ezért itt csak a muszkovit nevet vettem be a felsorolásba.

1Md és 1M üledékes és hidrotermális eredetű, 2M metamorf vagy magmás, üledékekben biztosan törmelékes, átörökölt elegyrész. A politíp módosulatok egymás mellett is előfordulhatnak ugyanabban a kőzetben, ezért kvalitatív meghatározásuknak genetikai jelentősége lehet. A 2M és 1Md módosulatok *arányának meghatározására* VELDE B. és HOWER J. (1963) valamint MAXWELL D. T. – HOWER J. (1967) dolgoztak ki módszert. A 2M/1M arányra a MÁFI-ban készült határozó görbe (VICZIÁN I. 1979), amelyet hidrotermálisan bontott metamorfitek meghatározására lehetett használni (Felsőregmec–3. és –5. fúrások).

Az első bázisreflexió (10 Å) *félmagasságban mért szélessége* (KUBLER-index, illit kristályossági fok, KUBLER B. 1964) a diagenézis, az anchi- és epimetamorfózis tartományának tagolására népszerű mérőszámmá vált. A fokozódó átalakulás hatására mind élesebb reflexiót, tehát kisebb index-értékeket kapunk. A reflexió élesebbé válása főleg 3 tényező következménye: 1. nő a szerkezet rendezettsége, 2. nagyobbodik a szemcseméret, 3. főleg a diagenézis zónájában szerepet játszhat az is, hogy eltűnnek a még meglevő szmektités közberetegződések a csillám-szerkezetből.

A bázisreflexiók helyzetének *eltolódása a kisebb d-értékek felé* azt jelzi, hogy a K helyére Na épül be. Az összetételnek ez a paragonit felé való eltolódása az előrehaladó metamorfózis során maximumot ér el, majd a csillám ismét az ideális muszkovithoz közelebbi összetételű lesz (GUIDOTTI C. V. – SASSI F. P. 1976).

Ha az oktaéderes koordinációjú Al egy részét *Mg+Fe helyettesíti*, azaz a muszkovit összetétele a szeladonit felé tolódik el, a csillámot gyakran fengitnek nevezik. GUIDOTTI C. V. – SASSI F. P. (1976) nem javasolják a fengit kifejezés használatát, hanem **szeladonitos muszkovitról** beszélnek. A szeladonitos muszkovit a zöldpala-fáciesen belül – számos egyéb kritérium teljesülése mellett – a nagynyomású és alacsonyabb hőmérsékletű metamorfózisra jellemző. A röntgenfelvételen a szeladonitos összetétel a 060 reflexiónak nagyobb d-értékek felé való eltolódásában mutatkozik meg. A $6 \cdot d(060)$ – nem különösebben pontosan – a kristálytani b_0 paramétert adja meg, amelynek értéke így nyomásjelző mérőszámnak fogható fel (pl. SASSI F. P. et al. 1976, ÁRKAI P. 1977, LELKESNÉ FELVÁRI GY. 1978, LELKES-FELVÁRI GY. 1982).

A szeladonitos (=fengites) összetételt figyelembe kell venni a fenti két mérőszám meghatározásakor is. A Na-beépülés és a szeladonit felé való eltolódás együttes meghatározására GUIDOTTI C. V. és SASSI F. P. (1976) a kombinált $d(002)-b_0$ diagramot ajánlják. E viszonyok tisztázásához nagyban hozzájárult SEKI Y. (1973) statisztikus összesítése. A KUBLER-féle kristályossági fok is csak viszonylag tiszta muszkovitos összetétel esetén értelmezhető (ESQUEVIN J. 1969). Az általa javasolt ellenőrző mérőszám, $\frac{I(5\text{Å})}{I(10\text{Å})}$ a növekvő Fe+Mg beépüléssel párhuzamosan csökken.

Paragonit (javasolt etalon-adatok):

paragonit (szint.) 1M CHATTERJEE N. D. 1970
 paragonit (szint.) 2M₁

A paragoniton belül is megkülönböztethetők a politíp módosulatok a hkl-reflexiók segítségével. Etalonadatnak CHATTERJEE N. D. (1970) szintetikus ásványokról való felvételeit vettem, mert ezek diffraktométeres adatok, míg a JCPDS-kártya adatai nem. Itt is számítható a Na helyére való K beépülés a bázisreflexióknak a nagyobb d-értékek felé való eltolódása alapján. GUIDOTTI (1969) képletét alkalmaztuk erre a célra Kőszegi-hegységi paragonitos palák vizsgálata során (FELVÁRI GY. – VICZIÁN I. 1973).

Mint érdekességet meg lehet említeni, hogy *paragonit/fengit* (FREY M. 1969, 1970), ill. *paragonit/muszkovit* (VICZIÁN I. 1981) kevert szerkezet is lehetséges.

Dioktaéderes Fe–Mg-csillámok (javasolt etalon-adatok):

glaukonitos illit 1Md	PORRENGA D. H. 1968
glaukonit 1Md	BUCKLEY H. A. et al. 1978
glaukonit 1M	9–439 (JCPDS)
szeladonit 1M	17–521 (JCPDS)

A glaukonit és szeladonit a dioktaéderes csillámok csoportjának (Fe+Mg)-ban gazdag tagjai, de összetételük alapján két külön ásványfajt képviselnek (BAILEY S. W. 1980). Röntgendiffrakciós szempontból legalkalmasabb az elkülönítésükre a 060 reflexió d-értéke, a határ 1,511 Å-nél van. d(060) lehetséges értékei a következők: *glaukonit*: 1,511–1,517 Å, *szeladonit*: 1,507–1,510 Å (BUCKLEY H. A. et al. 1978).

A JCPDS-kártyák mind a két ásványnak a rendezett szerkezetű, 1M módosulatára adják meg a por-adatokat. A glaukonit azonban a természetben gyakran *rendezetlen 1Md szerkezetű*, amelyre az 1M típushoz képest a diffúz reflexiók és a vonalszegénység jellemző (BUCKLEY H. A. et al. 1978, 2. ábra). Az 1Md glaukonit és az 1Md illit hasonló *por-diffraktogramot* ad. Jellemző megkülönböztető vonás, hogy a glaukonit 002 reflexiója (5 Å) hiányzik, vagy nagyon gyenge. A két ásvány között ritkábban átmeneti tagok is előfordulnak. Egy PORRENGA D. H. (1968) által leírt *glaukonitos illit*nél az $\frac{I(002)}{I(001)}$ arány 1/6 volt, ami az illitnél ennél jóval nagyobb, 1/3 körüli szokott lenni.

Az optikailag glaukonitnak látszó szemcsék gyakran ásványtanilag szorosabb értelemben véve nem tiszta glaukonitok. Az ilyen szemcséket *glaukonitosnak* lehet nevezni (BAILEY S. W. 1980). Sokszor ezek a glaukonitos szemcsék ásványtanilag *glaukonit/szmektit kevert szerkezetnek* bizonyuló fázist tartalmaznak, amelyben a szmektit-hányadot THOMPSON G. R. – HOWER J. (1975) módszerével lehet becsülni.

2.7.4. Trioktaéderes csillámok

Javasolt etalon-adatok:

biotit	2–45 (JCPDS)
flogopit 1M (≈3T)	10–495 (10–492) (JCPDS)

flogopit 2M ₁	10–493 (JCPDS)
annit (szint.) 1M vagy 3T	14–233 (JCPDS)

A trioktaéderes csillámok porfelvételének legszembetűnőbb különbsége a dioktaéderes Al-csillámok (muszkovit) felvételével szemben, hogy $d(060)$ a trioktaédereseknél $1,53\text{--}1,54 \text{ \AA}$, míg a dioktaéderes Al-csillámoké $1,50\text{--}1,51 \text{ \AA}$. A trioktaéderes csillámoknál ezen kívül az 5 \AA -ös bázisreflexió (a Fe-ban dús dioktaéderes csillámokhoz hasonlóan) hiányzik, vagy nagyon gyenge.

A biotitnak a JCPDS-kártyák között csak egy viszonylag rossz minőségű, 1937-ből származó adata szerepel. Korszerűbb adatok csak a biotit-összetétel szélső tagjairól vannak. Eszerint a flogopit 1M és 3T módosulatának porfelvétele gyakorlatilag megegyezik, de jól megkülönböztethető a hkl-reflexiók alapján a 2M₁ módosulattól. Hasonlóképpen a csak szintetikus vegyület formájában meglevő Fe-ban dús szélső tag, az annit porfelvétele is egyaránt indexelhető 1M vagy 3T módosulatként.

A biotit oktaéderes pozíciójának összetételéről kaphatunk képet a bázisreflexiók intenzitásának összehasonlítása segítségével. RADOSLOVICH E. W. (1975) szerint több módszer közül a legalkalmasabbnak az $\frac{I(004) + I(006)}{I(005)}$ intenzitásarány mérése bizonyult (FRANZINI M. – SCHIAFFINO L. 1965). Így az oktaéderes kationok két csoportjának a mennyisége határozható meg, az egyikbe a Fe^{3+} , Fe^{2+} és Mn, a másikba a Mg, Al, $1/2 \text{ Li}$ és 2 Ti tartoznak. A két csoportba a hasonló szóróképességű ionokat foglalták össze. Magyarországon ezt a módszert alkalmaztuk egy mecseki metamorf biotit összetételének meghatározására (GHONEIM M. A. F. – VICZIÁN I. 1977).

Itt említhetjük meg, hogy retrográd metamorfózist szenvedett metamorf palákban egy addig ismeretlen **biotit-klorit kevert szerkezetet** ismertünk fel (RAVASZNÉ BARANYAI L. – VICZIÁN I. 1976).

2.7.5. Szmektit-ásványok

A szmektit-csoport tagjaira jellemző, hogy kevés és elmosódott, kiszélesedett hkl-reflexiójuk van. Ezek közül 060 -nak van diagnosztikus értéke, a (szűkebb értelemben vett) montmorillonit és beidellit $d(060)$ értéke: $1,49\text{--}1,50 \text{ \AA}$, a nontronit és a trioktaéderes szaponit $1,52\text{--}1,53 \text{ \AA}$. A (szűkebb értelemben vett) montmorillonit és a beidellit egyszerű porfelvétellel nem különböztethetők meg. Elkülönítésükre az ún. GREENE-KELLY R. féle (1953) Li-telítési próbát lehet használni, amely a két ásvány eltérő rétegtöltés-viszonyain alapul. Ennek földtani jelentőségére az illit–szmektit kevert szerkezeteknél utalok.

A bázisreflexiók szerves⁴ komplexképződés hatására könnyen eltolódnak, ennek alapján különböztethetők meg más, nem duzzadó 14 \AA -ös agyagásványoktól (a kloritoktól). Etilénlikollal az első bázisreflexió $16,5$ és $17,3 \text{ \AA}$ közé esik, attól függően, hogy a szmektitben milyen a rétegtöltés eloszlása, a rétegekzi kation és a relatív nedvesség (ŠRODŇ J. 1980).

A főbb üledékképződési környezeteket (pl. óceánfenék, kontinentális bazaltok mállási felszíne stb.) jellegzetes kristálykémiaili összetételű szmektitek jellemzik, amelyek

nagy vonalakban röntgendiffrakciós tulajdonságaik alapján is megkülönböztethetők (DRIC V. A. – KOSSZOVSZKAJA A. G. 1980).

A Tokaji-hegység montmorillonit-féléinek diffrakciós tulajdonságait NEMECZ E. – VARJÚ GY. (1968) ismertették. Nontronit–szaponit összetételű ásványokat VICZIÁN I. (1966) írt le tengeralatti kitorésből eredő bázisos magmás kőzetek elegyrészeként a Mecsek-hegységi alsó-krétából.

2.7.6. Illit/szmektit kevert rétegű agyagásványok

Javasolt etalon-adatok:

véletlen illit/szmektit	}	REYNOLDS R. C. – HOWER J. 1970
(etilén-glikolos, számított)		
(részben) rendezett illit/szmektit	}	REYNOLDS R. C. – HOWER J. 1970 és SCHULTZ L. G. 1978
(etilén-glikolos, számított)		
rectorit		NEMECZ E. et al. 1963

E szerkezetek hkl-reflexiói a megfelelő szélső tagok, az 1Md-illit és a dioktaéderes Al-szmektitek hkl-reflexiói közelébe esnek. Mivel a szélső tagok hkl-reflexiói amúgy is közel megegyeznek, e tekintetben a kevert szerkezetek típusai között nincs jelentős különbség. A pontos határozáshoz elsősorban nem ezeket, hanem a *bázisreflexiókat* kell figyelembe vennünk.

Az illit- és szmektit-komponens-rétegek *egymásrakövetkezésének rendezettségi foka* szerint a legtöbb illit/szmektit kevert rétegű agyagásvány az alábbi 3 csoport egyikebe osztható be (1. táblázat).

1. táblázat

Illit/szmektit kevert szerkezetű agyagásványok röntgendiffrakciós jellemző adatai

Rétegsorrend	Szmektit-hányad (%)	Glikolos komplex első bázisreflexiója, d (Å)
véletlen	legtöbbször 40–100	~17
(részben) rendezett	legtöbbször 0–40	10–14
rendezett (=rectorit)	50	~27

E csoportok jól felismerhetők az etilén-glikolos komplex 001/001 első bázisreflexiójának helyzete alapján, ami a további, részletesebb határozás alapját képezi. A tapasztalatok szerint e csoportok a természetben is jól elkülönülnek a bennük előforduló szmektit-hányadok szerint. Az illit/szmektitek közül a véletlen rétegsorrendűek inkább „szmektit-jellegűek”, míg a (részben) rendezett típusok inkább az illithez állnak közel. A rectorit e tekintetben teljesen különálló rögzített szmektit-hányadú, elvileg teljesen szabályos rétegsorrendű ásvány.

A pordiffraktogramból való pontosabb határozás ma a *véletlen típus* esetén általában azokon a *számított* adatokon alapul, amelyeket REYNOLDS R. C. és HOWER J.

(1970) közöltek *etilénglikolos komplexekre* nézve. Szerintük az első bázisreflexió nem változtatja a helyét a szmektit-hányad függvényében, csak intenzitása nő 35–40%-tól 100% felé. A szmektit-hányad meghatározására célszerűbb az alábbi két bázisreflexió eltolódását használni:

$(002)_{10}/(003)_{17}$: 5,0–5,6 Å d-tartományban és

$(001)_{10}/(002)_{17}$: 8,7–10,4 Å d-tartományban.

Rendezett, ill. részben rendezett típusokra a következő bázisreflexiók eltolódását kell figyelembe venni:

$(005)_{27}/(003)_{17}$: 5,0–5,6 Å d-tartományban és

$(002)_{27}/(001)_{17}$ avagy $_{10}$: 12,9–16,9 Å d-tartományban.

Ez utóbbi lényegében az első bázisreflexió, amely itt a véletlen típussal ellentétben változtatja helyzetét a szmektit-hányad függvényében, ugyanakkor viszont erősen függ helyzete a rendezettség mértékétől is.

Gyakorlati célra jól használhatók azok a diagramok, amelyeket a fenti csúcstelődások ábrázolására JOHNS W. D. és KURZWEIL H. (1979) szerkesztettek REYNOLDS R. C. és HOWER J. (1970) adataiból.

Újabban kezdenek rámutatni a REYNOLDS-HOWER-féle módszer néhány *hiányosságára* is. Így SCHULTZ L. G. (1978) és WATANABE T. (1980) lényegesen eltérő adatokat közöltek a rendezett típus első bázisreflexiójának helyzetére vonatkozólag. Összehasonlításként az etalonadatok közé SCHULTZ L. G. (1978, 8. ábra) természetes anyagokon megfigyelt értékeit is felvettem. LANDGRAF K. F. (1981) arra mutatott rá, hogy a szmektithez közelálló összetételek a d-értékek nagy szórása miatt gyakorlatilag nem különböztethetők meg egymástól.

Ugyancsak a REYNOLDS és HOWER-féle számított diffraktogramokból kiindulva ŠRODON J. (1981) igyekszik a zavaró tényezőket úgy kiküszöbölni, hogy egyrészt domén-(krisztallit-) méretet és a rétegek közötti kationt előzetesen pontosabban ellenőrizi, másrészt *magasabb rendű bázisreflexiókat* használ (1,9–2,1 Å).

REYNOLDS és HOWER adataihoz hasonlóan mások is közöltek számított bázisreflexió-eltolódási görbéket a szmektit-hányad függvényében, lényegében hasonló eredménnyel (pl. WEIR A. H. – RAINER W. H. 1974). Ez utóbbit is alkalmazták természetes anyagokra (WEIR A. H. et al. 1975), ahol megkísérelték az etilénglikolos felvétel *kisszőgű* (2–5,2° 2 θ) tartományban való lefutását is figyelembe venni a határozásnál.

A *Pannon-medence* fiatal üledékeiben található illit/szmektit ásványokkal VICZIÁN I. (1977, 1982) foglalkozott, az utóbbi cikkben már REYNOLDS és HOWER-módszerével.

Annak eldöntésére, hogy vajon a dioktaéderes Al-szmektit összetételű komponens a szerkezeten belül szorosabb értelemben véve *montmorillonit*-jellegű-e, vagy *beidellit*-jellegű, SCHULTZ L. G. (1978) a GREENE-KELLY-féle Li-telítést kombinálta az említett glikolos ill. glicerines módszerekkel.

Sok probléma adódik abból, hogy az illit/szmektit kevert szerkezet legtöbbször *diszkrét illittel együtt* fordul elő, és a reflexiók részben átfedik egymást. Nagy szmektit-hányadokra ŠRODON J. javasolt korrekciós tényezőket az illit zavaró hatásának kiküszöbölésére (1981). A közölt vizsgálati adatok alapján lényegében kis szmektit-hányadú

(kb. 20%), rendezett rétegsorrendű illit/szmektit kevert szerkezet és diszkrét illit különböző arányú keverékének tekinthető a *füzérradványi „illit”*, amelyet „sárospatakit” megnevezéssel NEMECZ E. — VARJÚ GY. (1970) jellemeztek. A fenti értelmezés HELLER-KALLAI L. — KALMAN Z. H. (1972) munkáján alapszik, akik egy hasonló ásványt írtak le Izrael paleozoós üledékeiből. A füzérradványi „illit”-hez nagyon hasonló anyagot fejtenek a Hargitán is (NEACSU G. — URCAN T. 1978 ásványtani leírása alapján). Mindhárom ásvány, ill. ásványkeverék közös jellemzője, hogy a kezeletlen minta első bázis-reflexiójának maximuma $10,5 \text{ \AA}$ körül van, de az etilénlikolos felvételen jól elválik a 10 \AA -ös illit és egy kis szmektit-hányadú kevert szerkezet reflexiója.

Az általános szabály alól kivételként HELLER-KALLAI L. és KALMAN Z. H. (1972) olyan *kis szmektit-hányadú* kevert szerkezetet is leírtak, amely nem rendezett, hanem *véletlen* rétegsorrendű, és szintén diszkrét illittel együtt fordul elő.

A rectorit NEMECZ E. et al. (1963) által közölt profelvételi adatai lényegében meggyeznek a 14–183 sz. JCPDS-kártya adataival, de a hkl-csúcsokat is megadják, és az ábráról a diffraktométeres intenzitások is leolvashatók.

A kevert szerkezetek eddig ismertetett meghatározási módszerei lényegében csúcsetolódások etalonokkal való összehasonlításán alapultak. Pontosabb meghatározást a bázisreflexiók sorozatának *Fourier-transzformációjával* lehet végezni (pl. LANDGRAF K.—F. et al. 1980).

Az illit/szmektit kevert rétegű agyagásványok vizsgálata *földtanilag* elsősorban mállási, diagenetikus és hidrotermális folyamatok nyomonkövetésére használható. A szmektit-komponens szorosabb értelemben montmorillonitos, ill. beidellites jellegének elkülönítése — ha beválik — a vulkáni és üledékes eredet elkülönítését teheti lehetővé.

2.7.7. Klorit-csoport

Javasolt etalon-adatok:

Mg—Fe-klorit Ia mklin.	16–362 (JCPDS)	} BROWN B. E.— BAILEY S. W. 1962
Mg—Fe-klorit Ib mklin.	16–351 (JCPDS)	
Mg—Fe-klorit IIb mklin.		
Mg—Fe-klorit Ib orto hex.		
sudoit (Mg—Al-klorit) IIb mklin.	19–751 (JCPDS)	

A klorit-csoporton belül az oktaédes pozíció betöltése alapján megkülönböztetünk *trioktaédes*, *dioktaédes*, valamint *di/trioktaédes* kloritokat. A táblázatban felsorolt adatok közül a Mg—Fe-kloritok trioktaédesek, a sudoit di/trioktaédes, azaz 2:1 rétege dioktaédes, hidroxid-rétege viszont trioktaédes. A tiszta dioktaédes kloritok poradatai a sudoitéhoz állnak közel. A csoportok megkülönböztetése elsősorban a 060 reflexió helyzete alapján lehetséges, $d(060)$ a trioktaédes kloritoknál $1,53\text{--}1,55 \text{ \AA}$, a di- és di/trioktaédeseknél $1,49\text{--}1,51 \text{ \AA}$. A másik különbség, hogy a trioktaédes kloritoknál a páros rendű bázisreflexiók általában jóval erősebbek, mint a másik két csoportnál (feltéve, hogy a Mg tartalom nem túl nagy).

A kloritoknak a természetben az előbbieken felsorolt 4 politíp módosulata ismert, ezek közül 3 monoklin, egy ortohegagonális szimmetriájú. A politíp módosulatok a hOl reflexiókról ismerhetők fel, különösen az 1,8–3,0 Å tartományban (BROWN B. E. – BAILEY S. W. 1962, adatait HAYES J. B. 1970 jól használható grafikus ábrázolásban foglalta össze, ahol megtalálhatók a diagnosztikus csúcsok). A 4 rendezett politíp módosulathoz ötödiknek hozzá lehet venni egy Ib_d jelzésű rendezetlen típust, amelyre az jellemző, hogy a 2,4–2,5 Å-ös tartományban hiányznak a hOl reflexiók. A politíp módosulatok meghatározásának földtani jelentősége van: a legelterjedtebb a IIb típus, amely az erős diagenézis és a metamorfózis tartományára jellemző, illetve törmelékesen áthalmozódhat. Üledékes neoformációval Ib_d típus keletkezik, amely fokozatosan rendeződik az előrehaladó diagenézis során. A mállás és a hidrotermális elválkozás Ia típusú kloritokat hozhat létre (HAYES J. B. 1970). Módszertani nehézség, hogy a politípiát meghatározása elsősorban tiszta klorit-frakciókon lehetséges, pl. a $2M_1$ muszkovit a legtöbb agyagos közetben zavarja a kloritok típusba sorolását.

A kloritok kristálykémiái összetétele és a pordiagramja között fennálló összefüggéseket is felhasználhatjuk határozásra. Ezeket a módszereket kritikailag BAILEY S. W. (1972) összesítette. Eszerint a tetraéderes Al-tartalom becslhető a bázistávolság, $d(001)$ segítségével, de ez az összefüggés csak a trioktaéderes kloritokra érvényes. Az oktaéderes „nehéz atomok” (=Fe, Mn, Cr) össz mennyisége jól határozható a b_0 paraméter változása segítségével, ugyanezek összefüggése a bázisreflexiók intenzitás-viszonyaival már kevésbé szoros. Mindenesetre Fe-dús kloritoknál $I(002)$ jóval erősebb, mint $I(001)$ és $I(003)$, míg Mg- és Al-dús kloritoknál a három reflexió közel azonos intenzitású. A bázisreflexiók intenzitásviszonyai viszont érzékenyebben mutatják a nehéz atomok megoszlását a két-féle oktaéderes réteg, a 2:1 réteggel komplexumban levő, ill. a hidroxid-réteg között.

2.8. Földpátok

A főbb földpát típusok közül jól elkülönülnek a porfelvevő káliföldpátok és a plagioklászok. Mindkét ásványcsoporton belül meghatározható az ún. termális állapot. A plagioklászokon belül alacsony-, átmeneti és magas-módosulatokat különböztethetünk meg. A káliföldpátokon belül folyamatos az átmenet az alacsony hőmérsékletű triklin mikroklin és a magas hőmérsékletű monoklin módosulat között. Ez utóbbit megjelenése, valamint földtani környezete szerint ortoklász, szanidinné vagy adularnának nevezik. Ezt az átmenetet az ún. triklinitási fokkal lehet jellemezni, amely az 131 és 131 reflexiók szétválásának mértéke (3,0 Å körül, GOLDSMITH J. R. – LAVES F. 1954).

A plagioklász-soron belül az anortit-tartalom röntgendiffrakciós meghatározása csak korlátozottan lehetséges a termális állapot figyelembevételével. Ha a plagioklász alacsony hőmérsékletű módosulat, jól becslhető az összetétel az alábbi csúcspárok szétválásának mértékével: 131 és 131 ($d=2,9$ Å körül), valamint 241 és 241 ($d=2,5$ Å körül, BAMBAUER H. U. et al. 1967). Kivétel itt is a periszeritek tartománya 0,1 és 16,5% anortit-tartalom között, ahol ez a módszer nem alkalmas az összetétel megállapítására. A magas anortit-tartalmú plagioklászok között kisebb az említett csúcsok szétválásának változása az összetétel függvényében.

Az albit–káliföldpát soron belül (alkáli földpátok) a szételegyedés mértéke, valamint az esetlegesen jelenlevő Na- és K-dús fázisok egymáshoz viszonyított mennyiségi aránya jól becsülhető a $20\bar{1}$ indexű albit-reflexió ($d=4,03 \text{ \AA}$) és a $20\bar{1}$ indexű káliföldpát-(ortoklász-) reflexió ($d=4,22 \text{ \AA}$) segítségével. Ezek eltolódása az izomorf helyettesítés, intenzitásvisszonya pedig a két fázis arányának függvénye (KUELLMER F. J. 1959).

A termális állapot megállapítása jelentős lehet pl. egy intrúzió hőtörténetének vizsgálatakor, az összetétel egy adott magmás kőzet besorolását könnyítheti meg. VAN DER PLAS L. (1966) felhívja a figyelmet, hogy a felsorolt röntgendiffrakciós módszerek törmelékes üledékes kőzetek földpátjainak eredetéről is értékes felvilágosítást nyújthatnak.

Magyarországon VICZIÁN I. (1971) vizsgálta az említett röntgenes mérőszámok segítségével a mecseki fonolitit pertites alkáli földpátját. GHONEIM M. A. F. – VICZIÁN I. (1977) a mecseki kristályos alaphegységből periszerites alacsony anortit-tartalmú plagioklásztt jellemezték a fenti mérőszámokkal.

2.9. Karbonát-ásványok

A trigonális és rombos karbonátok eltérő szimmetriájuk folytán a porfelvételtől jól megkülönböztethetők, így a kalcit és az aragonit is. A trigonális karbonátok hasonló porfelvételt adnak, csak a kationméretektől függően a megfelelő reflexiók el vannak tolódva egymáshoz képest. Legjellemzőbb a 100-as intenzitású $10\bar{4}$ indexű csúcs helyzete (kalcitnál: $d=3,035 \text{ \AA}$). A kalcit rácsába a Ca helyére beépülő Mg vagy Fe^{2+} ezt a csúcsot a kisebb d -értékek felé tolja el (GOLDSMITH J. R. et al. 1955). Hasonló eltolódás észlelhető a dolomitnál is, itt mind a Fe^{2+} -beépülés, mind az 50%-nál nagyobb Ca-tartalom a nagyobb d -értékek felé tolja el a reflexiót. Ez az eltolódás különösen gyakori a szideritnél, itt azonban a Mg-beépülés kis mértékben csökkenti, a Ca-beépülés erősebben növeli az $10\bar{4}$ reflexió d -értékét (LIPPMANN F. 1973).

A dolomit rendezetlen (és egyszersmind nagyobb Ca-tartalmú) változatait protodolomitnak nevezzük. A rendezetlenség mértéke bizonyos reflexiók intenzitásának csökkenésében fejeződik ki (pl.: a $01\bar{5}$ reflexió $2,540 \text{ \AA}$ -nél), míg más reflexiók intenzitása változatlan marad (pl.: az 110 reflexió $2,405 \text{ \AA}$ -nél). FÜCHTBAUER H. – GOLDSCHMIDT H. (1966) e két reflexió intenzitásarányát alkalmazták, mint a rendezetlenség mérőszámát.

A karbonát-ásványok említett tulajdonságai elsősorban a diagenetikus átalakulás jelzői. A Mg-kalcit és a protodolomit fiatal üledékekben előforduló, korai kiválások. A Fe-kalcit és az ankerit jellegzetes diagenetikus termékek.

A karbonát-ásványok röntgendiffrakciós meghatározásának módszereit a magyar irodalomban SZ. SZEMETHY A. (1974) ismertette. Szintén ő foglalkozott a karbonát-ásványok mennyiségi meghatározásának lehetőségeivel (SZEMEREYNÉ SZEMETHY A. 1976) is, valamint a Pannon-medence neogén üledékeiből a márgás kőzetek karbonátos alkotórészeivel (SZEMETHY A. 1977).

3. A RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK FÖLDTANI ALKALMAZÁSA

Az egyes ásványcsoportok röntgendiffrakciós tulajdonságainak tárgyalása során ismételten utaltunk arra, hogy bizonyos paraméterek vagy tulajdonságok megfigyelésének mi a földtani jelentősége. Egy-egy röntgendiffrakciós mérési eredmény földtani hasznosításának azonban az a feltétele, hogy ezt a mérési eredményt megfelelően értelmezzük. Ennek a további értelmező munkának legtöbbször az alábbi két szakasza van:

1. *Ásványtani értékelés:* nem szabad elfelejteni, hogy egy olyan műszeres eljárás, mint pl. a röntgendiffrakció, nem a földtan általánosabb tudományágainak (pl. fácies-elemzés, tektonika stb.) közvetlen segédeszköze, hanem közvetlenül az ásványtani meghatározást szolgálja. A legtöbb esetben nem is kapunk kielégítő ásványtani eredményt csupán egy műszer segítségével, hanem a különböző módon kapott mérési eredmények összehangolásával, egyeztetésével kapunk csak megbízható szerkezeti, kristálykémi és kvantitatív adatokat az egyes vizsgált ásványokról.

2. *Kőzettani értékelés:* az egyes ásványok kőzetekké rendeződve képezik azokat a földtani testeket, amelyek a további földtani vizsgálatok tárgyai. Ezek összetételével, rendszerezésével és keletkezési viszonyaival foglalkozik a kőzettan, amely mintegy hidat képez az olyan fizikai-kémiai jellegű fogalmak, mint a kőzetkeletkezés hő- és nyomás-viszonyai stb. és az olyan földtani jellegű fogalmak, mint a metamorfózis, orogenezis, vagy pl. őshajlat, mállási viszonyok stb. között. Ez a kőzettani értékelési fázis óv meg attól, hogy bizonyos kőzetösszetétel esetén jól alkalmazható röntgenes paramétereket kritika nélkül alkalmazzunk földtani következtetések levonására akkor is, ha a kőzetösszetétel erre nem alkalmas (pl.: metamorf nyomás mérése a csillámok b_0 paramétere segítségével stb.). A kőzettan visszafelé, a földtan felől kiindulva segít a megfelelő földtani kérdésfeltevés olyan formában való megfogalmazásában, amit a röntgendiffrakciós és egyéb ásványtani paraméterek meg tudnak válaszolni.

Csak a megfelelő előzetes kérdésfeltevés, valamint a röntgen-eredmények értékelésének két említett láncszeme biztosítja, hogy ne kapjunk semmitmondó vagy téves földtani eredményeket. Amint a tájékoztatóban említett példák is bizonyítják, gondos értelmező munka esetén viszont a röntgendiffrakció a földtant számos értékes eredménnyel gyarapította.

4. IRODALOM

Rövidítések

(A kéziratok *-gal jelölve)

- A. Ch. = Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest.
 A. G. = Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest.
 A. M. = Acta Universitatis Szegediensis, Acta Mineralogica et Petrographica, Szeged.
 Am. M. = The American Mineralogist, Menasha.
 C. C. M. = Clays and Clay Minerals, Oxford—New York—Paris.
 Cl. M. = Clay Minerals, London etc.
 É. J. = Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése, Budapest.
 F. K. = Földtani Közlöny, Budapest.
 G. H. = Geologica Hungarica, Series Geologica, Budapest.
 Sed. = Sedimentology, Amsterdam—New York.

* * *

- ÁRKAI P. 1977: Low-grade metamorphism of Paleozoic sedimentary formations of the Szendrő Mountains (NE-Hungary). — A. G. 21. (1–3): 53–80.
 BAILEY S. W. 1972: Determination of chlorite compositions by X-ray spacings and intensities. — C. C. M. 20. (6): 381–388.
 — 1980: Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. — C. C. M. 28. (1): 73–78; — Cl. M. 15. (1): 85–93., — Am. M. 65. (1–2): 1–7.
 BAMBAUER H. U. — CORLETT M. — EBERHARD E. — VISWANATHAN K. 1967: Diagrams for the determination of plagioclases using X-ray powder methods. — Schweiz. Min. Petr. Mitt. 47. (1): 333–349.
 BÁRDOSSY GY. (BARDOSI D.) — KONDA J. — RAPP-SÍK S. — TOLNAI V. 1965: Krisztobalit v bat-kellovejszkih radioljaritah gor Bakony. — In: Problemü geohimii, jubilejnüj szbornik poszvjascs. 70-letiju akad. A. P. Vinogradova. — Nauka, Moskva.
 BRINDLEY G. W. — KURTOSY S. S. 1961: Quantitative determination of kaolinite by X-ray diffraction. — Am. M. 46. (11–12): 1205–1215.
 BRINDLEY G. W. — WARDLE R. 1970: Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride. — Am. M. 55. (7–8): 1259–1272.
 BROWN B. E. — BAILEY S. W. 1962: Chlorite polytypism: I. Regular and semi-random one-layer structures. — Am. M. 47. (7–8): 819–850.
 BROWN G. (ed.) 1961: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. — London.

- BUCKLEY H. A. — BEVAN J. C. — BROWN K. M. — JOHNSON L. R. — FARMER V. C. 1978: Glauconite and celadonite: two separate mineral species. — *Min. Mag.* 42.: 373–382.
- CARROLL D. 1970: Clay minerals: a guide to their X-ray identification. — *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 126.: 1–80.
- CHATTERJEE N. D. 1970: Synthesis and upper stability of paragonite. — *Contr. Min. Petr.* 27. (3): 244–257.
- CHEN PEI-YUAN 1977: Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks. — *Indiana Geol. Surv. Occasional Paper* 21. Bloomington, Indiana, U.S.A.
- CSILLAG J. — DRAZSDIK L. 1981: A felsőpetényi halloysites agyag-összet. ásvány- és teleptani felépítése. — *Előadás, MFT*, 1981. okt. 28.
- DIENES I. 1971: Klinopiroxén megakristályok a medvéi bazaltból. — *É. J.* 1968-ról.: 125–130.
- DRIC V. A. — KOSSZOVSZKAJA A. G. 1980: Geokrisztallohimija porodoobrazujuscsih szmektitov. — *Litologija i polezn. iszkop.* 1.: 84–114.
- DRIC V. A. — SZAHAROV B. A. 1976: Rentgenosztrukturnüj analiz szmesanoszlojnüh mineralov. — *Trudü GIN.* 295.: 1–255.
- ĐUROVIČ S. 1981: OD-Charakter, Polytypie und Identifikation von Schichtsilikaten. — *Fortschr. Min.* 59. (2): 191–226.
- ESQUEVIN J. 1969: Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. — *Bull. Centre Rech. Pau* 3. (1): 147–153.
- FARKAS L. 1976: Gránát egykristályok röntgendiffrakciós vizsgálata Buerger-féle precessziós kamrával. — *É. J.* 1973-ról.: 483–490.
- * — 1980: A böhmít, alumínit, a metaalumínit és a basalumínit kristályszerkezeti jellemzőinek és azok változékonyságának meghatározása. — *Kandidátusi értekezés*, Budapest.
- FARKAS L. — GADÓ P. — WERNER P. — E. 1977: The structure refinement of boehmite and the study of its structural variability based on Guinier–Hägg powder data. — *Mat. Res. Bull.* 12.: 1213–1219.
- FELVÁRI GY. — VICZIÁN I. 1973: Koegzisztens paragonit-muszkovit a Kőszegi-hegység metamorf kőzeteiben. — *F. K.* 103. (1): 19–26.
- *FÖLDVÁRI M. — FARKAS L. 1981: Bauxitkőzetek (bauxit, allittartalmú szialitok, allittartalmú törmelékes kőzetek) ásványtani minősítési módszereinek értékelése. — *MÁFI*, Budapest.
- *FÖLDVÁRI M. — VICZIÁN I. 1979: Jelentés a B. K. (Algéria) jelű minták ásványtani vizsgálatáról. — *MÁFI*, Budapest.
- FRANZINI M. — SCHIAFFINO L. 1965: On the X-ray determination of the iron–magnesium ratio in biotites. — *Zschr. Krist.* 122.: 100–107.
- FRENZEL G. 1980: The manganese ore minerals. — In: VARENTSOV I. M. — GRASSELLY GY. (ed.): *Geology and geochemistry of manganese*. 1. General problems: 25–158. — *Akadémiai Kiadó*, Budapest.
- FREY M. 1969: A mixed-layer paragonite–phengite of low grade metamorphic origin. — *Contr. Min. Petr.* 24. (1): 63–65.
- 1970: The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during Alpine orogenesis. — *Sed.* 15. (3–4): 261–279.
- FÜCHTBAUER H. — GOLDSCHMIDT H. 1966: Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. — *Geol. Rdsch.* 55.: 29–40.
- GHONEIM M. A. F. — VICZIÁN I. 1977: X-ray studies on crystalline rocks of the Ófalu Group, Mecsek Mountains, Hungary. — *A. M.* 23. (1): 29–39.
- GOLDSMITH J. R. — LAVES F. 1954: The microcline–sanidine stability relations. — *Geoch. Cosmoch. Acta.* 5. (1): 1–19.

- GOLDSMITH J. R. — GRAF D. L. — JOENSUU O. I. 1955: The occurrence of magnesian calcites in nature. — *Geoch. Cosmoch. Acta* 7. (5–6): 212–230.
- GONZÁLEZ GARCÍA S. — SÁNCHEZ CAMAZANO M. 1968: Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethyl-sulphoxide. — *Cl. M.* 7. (4): 447–450.
- GREENE-KELLY R. 1953: Identification of montmorillonoids. — *J. Soil Sci.* 4.: 233–237.
- GROMA G. (szerk.) 1980: Az anyagtudomány korszerű eszközei és alkalmazási lehetőségeik. — ALUTERV—FKI Közl., Budapest.
- GUIDOTTI C. V. — SASSI F. P. 1976: Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. — *N. Jb. Min. Abh.* 127. (2): 97–142.
- HAYES J. B. 1970: Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. — *C. C. M.* 18. (5): 285–306.
- HELLER-KALLAI L. — KALMAN Z. H. 1972: Some naturally occurring illite–smectite interstratifications. — *C. C. M.* 20. (3): 165–168.
- HINCKLEY D. N. 1963: Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. — *C. C. M. 11th Conf.*: 229–235.
- IYIMA A. — TADA R. 1981: Silica diagenesis of Neogene diatomaceous and volcanoclastic sediments in northern Japan. — *Sed.* 28. (2): 185–200.
- JOHNS W. D. — KURZWEIL H. 1979: Quantitative estimation of illite–smectite mixed phases formed during burial diagenesis. — *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 26.: 203–215.
- JÓNÁS K. — SOLYMÁR K. 1970: Preparation, X-ray, derivatographic and infra-red study of aluminium-substituted goethites. — *A. Ch.* 66. (4): 383–394.
- KLUG A. — FARKAS L. 1981: Structural investigation on polycrystalline diaspore samples by X-ray powder diffraction. — *Phys. and Chem. of Minerals* 7.: 138–140.
- KUBLER B. 1964: Les argiles, indicateurs de métamorphisme. — *Rev. Inst. Franc. Pétrole* 19. (10): 1093–1113.
- KUELLMER F. J. 1959: X-ray intensity measurements on perthitic materials. I. Theoretical considerations. — *J. Geol.* 67. (6): 648–660.
- KOCH S. — SZTRÓKAY K. I. 1967: Ásványtan (2. átdolg. kiad.) — Tankönyvkiadó, Budapest.
- KOSINOWSKI M. H. F. — AHRENDT H. 1981: Graphite crystallinity of rocks from the Insubric Line (Western Alps) (abstract). — *E. U. G. 1st Strasbourg Meeting. Terra Cognita, Spec. Issue, Spring 1981.*: 70–71.
- LANDGRAF K. - F. 1981: Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung von Muskovit-Montmorilloniten nach den röntgenographischen Merkmalen der Glykolkomplexe und aus dem Lichtbrechungseffekt organischer Zwischenschichten (Kurzfassung). — 5. Tonmineraltagung, 1981, Greifswald. Kurzfassungen der Vorträge.: 21.
- LANDGRAF K. - F. — HENNING K. - H. — STÖRR M. — FELDHAUS D. 1980: Muskovit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineralie plastischer mesozoischer und känozoischer Sedimente der DDR. — *Zschr. geol. Wiss.* 8. (6): 697–707.
- LELKES-FELVÁRI GY. 1982: A contribution to the knowledge of the Alpine metamorphism in the Kőszeg–Vashegy area (Western Hungary). — *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 5.: 297–305.
- LELKESNÉ FELVÁRI GY. 1978: A Balaton-vonal néhány permnél idősebb képződményének közet-tani vizsgálata. — *G. H.* 18.: 193–295.
- LEVINSON A. A. 1955: Studies in the mica group: polymorphism among illites and hydrous micas. — *Am. M.* 40. (1–2): 41–49.
- LIPPMANN F. 1973: Sedimentary carbonate minerals. — Springer, Berlin.
- MAXWELL D. T. — HOWER J. 1967: High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt series. — *Am. M.* 52. (5–6): 843–857.

- *NÁRAY-SZABÓ I. — ZSOLDOS L. — KÁLMÁN A. 1965: Bevezetés a röntgendiffrakciós szerkezet-kutatásba (jegyzet). — M. Kémikusok Egy., Fiz.-Kém. Szakoszt., Budapest.
- NEACȘU G. — URCAN T. 1978: 10,50 Å hydromica, a principal component of "kaolin" from the Harghita area. — *Inst. Geol. Geofiz., Stud. Tehn. Econ., Ser. I. Min.-Petr. (2nd National Clay Conf., 1975, Bucharest)*: 107–117.
- NEMECZ E. 1973: Agyagásványok. — Akadémiai Kiadó, Budapest.
- 1980: A műszerek teljesítménye és a földtani tudomány haladása. — *MTA X. Oszt. Közl.* 13. (2–4): 217–235.
 - 1981a: A felsőpetényi halloysit ásványtani és genetikai vizsgálata. — Előadás, MFT, 1981. okt. 28.
 - 1981b: Clay minerals. — Akadémiai Kiadó, Budapest.
- NEMECZ E. — VARJU GY. 1968: Expandáló (2:1) agyagásványok változatai és azok genetikája a Tokaji-hegység DNY-i részén. — *F. K.* 98. (2): 187–204.
- 1970: Sárospatak (hidrotermális illit-montmorillonit) kémiai és szerkezeti sajátosságai. — *F. K.* 100. (1): 11–22.
- NEMECZ E. — VARJU GY. — BARNÁ J. 1963: Allevardite from Királyhegy, Tokaj Mountains, Hungary. — *Proc. Intern. Clay Conf. Stockholm*. 2.: 51–67.
- PISCIOTTO K. A. 1981: Diagenetic trends in the siliceous facies of the Monterey Shale in the Santa Maria region, California. — *Sed.* 28. (4): 547–571.
- PLAS L. van der 1966: The identification of detrital feldspars. (*Developments in Sedimentology* 6.) — Elsevier, Amsterdam etc.
- POLLACK S. S. — CHI R. D. 1972: Olivine content of chondrites measured by X-ray diffraction. — *Am. M.* 57. (3–4).
- PORRENGA D. H. 1968: Non-marine glauconitic illite in the Lower Oligocene of Aardebrug, Belgium. — *Cl. M.* 7. (4): 421–430.
- RADÓCZ GY. 1968: Jelentés az Alsóvadász 1. sz. alapfúrás 1968. évi anyagvizsgálatáról. — MÁFI, Budapest.
- RADOSLOVICH E. W. 1975: Micas in macroscopic forms. In: GIESEKING J. E. (ed.): *Soil components. 2. Inorganic components*, 2.: 27–57. — Springer, Berlin etc.
- RAVASZNÉ BARANYAI L. — VICZIÁN I. 1976: A Hont–1. sz. fúrással feltárt kristályos alaphegység ásvány-kőzettani vizsgálata. — *É. J.* 1974-ről.: 61–72.
- REYNOLDS R. C. — HOWER J. 1970: The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. — *C. Cl. M.* 18.: 25–36.
- RISCHÁK G. — VICZIÁN I. 1974: Agyagásványok bázisreflexióinak intenzitását meghatározó ásványtani tényezők. — *É. J.* 1972-ről.: 229–256.
- SASSI F. P. — KRÄUTNER H. G. — ZIRPOLI G. 1976: Recognition of the pressure character in greenschist facies metamorphism. — *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 56.: 427–434.
- SCHULTZ L. G. 1978: Mixed-layer clay in the Pierre Shale and equivalent rocks, Northern Great Plains Region. — *Geol. Surv. Prof. Pap.* 1064–A.
- SEKI Y. 1973: Basal spacing of metamorphic white micas and type of metamorphism. — *J. Geol. Soc. Japan.* 79. (9): 611–620.
- Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Data book. 1974. First ed. Publ. DBM–1–23. 1981: Supplement I. by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A.
- ŠRODOŇ J. 1980: Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. — *C. C. M.* 28. (6): 401–411.
- 1981: X-ray identification of randomly interstratified illite–smectite in mixtures with discrete illite. — *Cl. M.* 16. (3): 297–304.

- ŠRODON J. 1981: X-ray identification of randomly interstratified illite—smectite in mixtures with discrete illite. — *Cl. M.* 16. (3): 297–304.
- STRUNZ H. 1977: Mineralogische Tabellen (6. átdolg. és bővített kiad.) — Akad. Verlagsges. Geest und Portig K.—G., Leipzig.
- SZEMEREYNÉ SZEMETHY A. 1976: Karbonátásványok mennyiségi meghatározása röntgendiffrakciós módszerrel. — *É. J.* 1973-ról.: 475–482.
- SZEMETHY A. 1977: Neogén fúrásminták karbonátásványainak röntgenvizsgálata. — *É. J.* 1975-ről.: 303–314.
- *SZ. SZEMETHY A. 1974: Karbonátásványok röntgenvizsgálata. — A karbonátos kőzetek képződése, vizsgálata és gazdasági jelentősége. Tanfolyam jegyzet, MFT, Budapest.: 275–292.
- SZTRÓKAY K. I. — GRASSELLY GY. — NEMECZ E. — KISS J. 1970: Ásványtani praktikum. — Tankönyvkiadó, Budapest.
- TAGIRI M. 1981: A measurement of the graphitizing-degree by the X-ray powder diffractometer. — *J. Jap. Ass. Min. Petr. Econ. Geol.* 76. (11): 345–352.
- *TAKÁCS J. 1982: Az opál ásványtani jellemzőinek új értelmezése Kárpát-medencei példákon. — Egyetemi doktori értekezés, ELTE, Budapest.
- TAYLOR R. M. — SCHWERTMANN U. 1978: The influence of aluminium on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxideformation from the Fe(II) system. — *C. C. M.* 26. (6): 373–383.
- THOMPSON G. R. — HOWER J. 1975: The mineralogy of glauconite. — *C. C. M.* 23. (4): 289–300.
- THOREZ J. 1975: Phyllosilicates and clay minerals. — Lelotte, Dison, Belgique.
- 1976: Practical identification of clay minerals. — Lelotte, Dison, Belgique.
- TÓTH M. 1975: A new index to characterize the crystallinity degree of kaolinite. — *A. G.* 19. (1–2): 197–213.
- VELDE B. — HOWER J. 1963: Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. — *Am. M.* 48. (11–12): 1239–1254.
- VICZIÁN I. 1966: Tenger alatti kitorési és kőzetlebontási jelenségek a Kisbattyán I. sz. fúrás alsó-kréta diabáz összletében. — *É. J.* 1964-ről.: 75–92.
- 1967: Üledékes ásványok mennyiségi röntgendiffrakciós meghatározásának tapasztalatai. — *É. J.* 1965-ről.: 567–576.
- 1971: A mecseki fonolit kőzettani vizsgálata. — *É. J.* 1969-ről.: 327–345.
- 1977: 10–14 A Wechsellagerungsminerale und ihre Diagenese im Neogen des Pannonischen Beckens (Ungarische VR). — *Zschr. angew. Geol.* 23. (7): 344–348.
- * — 1979: A 2M/1M politip módosulatok arányának meghatározása világos K-csillám-agyagásványok keverékében. — MÁFI, Budapest.
- 1981: Kevert rétegű paragonit—muszkovit révfülöpi anchimetamorf kőzetekből. — *É. J.* 1979-ről.: 511–513.
- 1982: Duzzadó kevert szerkezetű agyagásvány a Pusztatutlaka I/P. fúrás felső-pannon—pleisztocén finomtörmelékes kőzeteiben. — *É. J.* 1980-ről.: 449–456.
- WADA K. 1961: Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. — *Am. M.* 46. (1–2): 78–91.
- WATANABE T. 1980: On the component layer of interstratified illite/montmorillonite. — *Sci. Rept. Dept. Geol. Kyushu Univ.* 13. (2): 225–231.
- WEIR A. H. — RAYNER J. H. 1974: An interstratified illite—smectite from Denchworth series soil in weathered Oxford Clay. — *Cl. M.* 10.: 173–187.
- WEIR A. H. — ORMEROD E. C. — EL MANSEY I. M. I. 1975: Clay mineralogy of sediments of the western Nile Delta. — *Cl. M.* 10. (5): 369–386.
- ZUSSMAN J. (ed.) 1969: Physical methods in determinative mineralogy. — Acad. Press, London—New York.

TARTALOM

1. Bevezetés	3
2. Ásványok és ásványcsoportok röntgendiffrakciós jellemzői	5
2.1. Grafit	5
2.2. Pirit, vas-oxidok és -hidroxidok	5
2.3. Alumínium-oxid-hidroxidok	5
2.4. Szilícium-oxidok	6
2.5. Mangán-oxid-hidroxidok	6
2.6. Sziget-, csoport- és láncszilikátok	6
2.7. Rétegszilikátok (általános jellemzés)	7
2.7.1. Kaolinit-csoport	7
2.7.2. Talk és pirofillit	8
2.7.3. Dioktaéderes csillámok	8
2.7.4. Trioktaéderes csillámok	10
2.7.5. Szmektit-ásványok	11
2.7.6. Illit/szmektit kevert rétegű agyagásványok	12
2.7.7. Klorit-csoport	14
2.8. Földpátok	15
2.9. Karbonát-ásványok	16
3. A röntgendiffrakciós vizsgálatok földtani alkalmazása	17
4. Irodalom	19

**RÖNTGENFLUORESZCENCIÁS SZÍNKÉPELEMZÉS A FÖLDTANI
ANYAGVIZSGÁLATBAN**

Írta:
Rischák Géza

BEVEZETÉS

Mióta Hevesi Sándor a húszas évek végén a Zr és Hf meghatározását röntgen színképelemzéssel végezte el, azóta ez az elméleti fizikai probléma a napi kémiai elemzés hozzáférhető módszerévé vált. Magyarországon ma legalább 15–20 különböző felbontóképességű és elemzési kapacitású berendezés működik, a kutatóhelyeken kevesebb, mint az iparban. Ennek alapvetően az az oka, hogy a kutatóhelyek a röntgendiffrakciós berendezés kiegészítéseként vásárolták és minthogy a diffrakciós laboratóriumok kutatói jórészt fizikusok vagy mineralógusok, mindig mellékes kérdés volt a röntgenspektrométer üzemeltetése. Ezen túlmenően egyetlen röntgengenerátor szolgálja a két berendezés felváltva történő üzemeltetését. Nem így volt ez az ipari vállalatoknál, ahol a röntgenfluoreszcenciás spektrométer a később ismerttetendő jó tulajdonságok miatt kiszorította a nedves kémiai elemzést és a gyártásellenőrzés hatékony interaktív eszköze lett.

A Magyar Állami Földtani Intézetben csaknem a többi kutatóhelyre jellemző kép alakult ki azzal a különbséggel, hogy a röntgenlabor kémikus munkatársa szívügyének tekintette a röntgenfluoreszcenciás spektrométer használatát és kevés elemtől eltekintve, az összes, ezzel a módszerrel elemezhető elemre, analitikai rendszert állított be. Ennek ellenére ez a módszer mégsem terjedt el kellő mértékben az Intézetben.

A röntgenfluoreszcenciás színképelemzéssel foglalkozó módszertani ismertetés nem titkolt célja az is, hogy felkeltse az érdeklődést geológus körökben ez iránt a nagyon hatékony elemzési módszer iránt. A másik cél az, hogy az e területen nem specialista analitikus vegyész szakember tájékozódjon e módszerről és összefoglalva kapja kézbe azokat az ismereteket, amelyeket a Szerző hosszú idő alatt összegyűjtött.

Jelen módszertani összeállítás nem pótol tankönyvet, ebben a vonatkozásban utalunk JENKINS R. — DE VRIES J. L. (1968), BLOCHIN M. A. (1963), POWERS M. C. (1960) és SAGEL K. (1959) kézikönyveire, valamint RISCHÁK G. (1965, 1966, 1967, 1971a, 1971b, 1972), FÖLDVÁRINÉ VOGL M. et al. (1969) magyar nyelven megjelent cikkeire. Az első rész olyan analitikai kérdéseket tárgyal, amelyek ismerete nagymértékben segíti a helyes alkalmazási döntés létrejöttét. A második rész olyan geológus szakembert érdekelhet, aki talán egyáltalán nem járatos analitikai kérdésekben és nem is akar ezekben elmélyedni, de hatékony munkájához szüksége van józan tájékozódásra olyan analitikai kérdésekben, hogy mit, mivel és milyen pontossággal lehet elemezni.

1. A RÖNTGENFLUORESZCENCIÁS SZÍNKÉPELEMZÉS PROBLÉMÁI

A *röntgenfluoreszcenciás spektrometria* a fluoreszcencia sugárkeltés elvén alapul. Nevezetesen, ha bármilyen halmazállapotú atomot — első közelítésben, vegyületétől függetlenül — olyan energiájú fotonnal bombázunk, amelynek az energiája nagyobb, mint valamely emissziós vonalának, ill. vonalainak a gerjesztési energiája, akkor ezek a vonalak gerjesztődnek. A színekép vonalai *sorozatot* képeznek, amelyeket az abc nagybetűivel jelölünk K-tól kezdődően. Egyazon atom K-sorozatú sugárzása a legnagyobb energiájú és az L, M, és N sorozatok (ha vannak) energiája, első közelítésben, négyzetes együttható szerint csökken.

A röntgenfluoreszcenciás gerjesztés egyik lehetséges műszaki megoldása az, hogy igen nagy sugárteljesítményű röntgensóvel nagyon közelről megvilágítjuk a mintát. A diffúz módon szórt gerjesztő sugárzást és a szintén diffúzan szórt fluoreszcencia sugárzást valamilyen kilépési szögben olyan berendezésbe vezetjük, amely ezt a kevert sugárzást hullámhossz és intenzitás szerint rendezi. Ennek egyik lehetséges módja az, hogy a vegyes sugárzást goniométerbe fogott egykristály analízátor kristályra vetítik. Az analízátor kristály síkhálójáról visszavert sugár csak egyetlen hullámhosszat tartalmaz. Az analízátor kristály és a — Thalesz-tételnek megfelelően hozzákapcsolt — sugárdetektor együttes forgatásával a vegyes sugárzást a forgási—tükrözési szög függvényében egymás után hullámhossz szerinti összetevőkre bontják. A sugárdetektor a sugárzás intenzitásával arányos elektromos jelet állít elő, ami elektronikus úton feldolgozható; a színekép vonalainak hullámhossza a mintában levő atomok minőségét, a vonalak intenzitása pedig a mennyiségét adja meg.

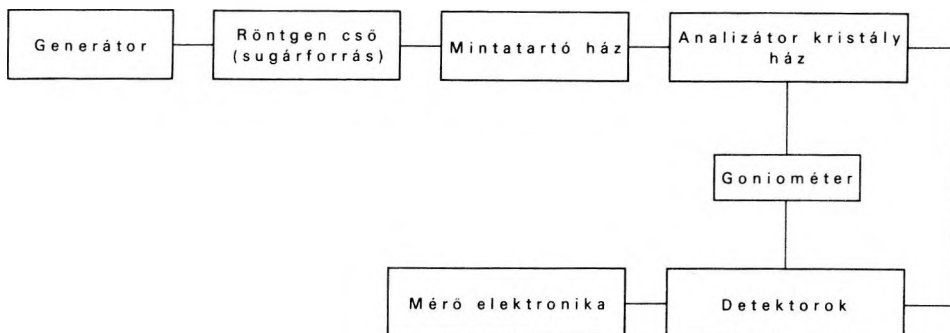
A röntgenfluoreszcenciás spektrométerek egyik változatának, az ún. hullámhossz felbontású spektrométernek a vázlatos felépítését az 1. ábra mutatja. Részletkérdésekben az olvasó figyelmébe ajánljuk a már idézett irodalmat.

1.1. A berendezés fő egységeinek jellemzése

1.1.1. A generátor

A generátor fontos műszaki paramétere a rövid- és hosszúidejű stabilitás.

1.1.1.1. Rövididejű stabilitás: az a mérőszám, amely megadja, hogy a hálózati feszültség névleges értékének 10%-os megváltozására hány %-kal változik meg a generátorból kimenő feszültség és áram, — ez az érték 0,1—0,005% között van a generátor típusától és árától függően.



1. ábra. A röntgenfluoreszcenciás spektrométer felépítése

Minőségi elemzés céljára már megfelel az olyan generátor, amelynek a kimenő-feszültség-stabilitása legalább 0,05%, a kimenő áramáé pedig 0,1%.

Geológiai mennyiségi nyomelemzés céljára megfelel az a készülék, amelynek kimenő-feszültség-stabilitása legalább 0,01% és a kimenő áramáé legalább 0,02%.

A főelemek mennyiségi elemzéséhez legalább 0,01% kimenő-feszültség és 0,01%-os kimenő áram stabilitásra van szükség.

A rövididejű stabilitás nagyon fontos tényező, mert ennek hibáját semmiféle módon nem lehet javítani. A rövid hullámhosszaknál nagyobb szükség van a kimenő-feszültség nagyobb stabilitására, mint az áraméra, mivel a gerjesztőcső által kisugárzott energia magasabb hatvány szerint függ a gerjesztő feszültségtől, mint az áramtól. A hosszabb hullámhossz tartományban a feszültség és áramstabilitási igény kiegyenlítődik.

1.1.1.2. Hosszúidejű stabilitás (drift): ezt a paramétert ritkán adják meg a gyártó cégek, de igen különböző lehet, sőt ugyanazon generátornál is romlik a használat során. Minőségi elemzésnél nem játszik szerepet az ebből adódó hiba. A mennyiségi elemzésnél már helyesíteni kell a nyert értéket. Ez kísérleti úton vagy számítással történhet.

1.1.2. Röntgenső (gerjesztő sugárforrás)

A generátortól kapott elektromos teljesítmény itt alakul át röntgensugár teljesítménnyé.

Nagyon fontos paraméter a cső sugártisztasága és a leadott sugárteljesítmény.

A röntgenső – anódanyagától és a felvett csőfeszültségtől függő – folyamatos röntgensugárzást, valamint az erre rátelepülő karakterisztikus sugárzást bocsájt ki. A csőben levő W-fűtőszál anyaga idővel párolog és kicsapódik az anódra, és ennek a vonalai is megjelennek a karakterisztikus szinképpen. Ma már csaknem kizárhatjuk a röntgenső belsejéről és a balesetvédelmi berendezések falairól, éleiről kiinduló parazitásugárzás megjelenését a hasznos szinképpen. A fent említett W-sugárzást azonban nem lehet kizárni (különösen öreg csöveknél) és ezt folyamatosan figyelni és korrigálni kell az elemzés során. A röntgenső sugártisztasága csak nyomelemzéseknél játszik szerepet.

1.1.3. Mintatartó ház

Egy vagy több minta sugárvédelmi szempontból biztos befogadását szolgálja és itt történik a mintában levő elemek gerjesztése. A preparátumtartó helyes gyári beállítása esetén semmiféle hibának nem forrása ez az egység.

1.1.4. Analizátor kristályház

Itt helyezkednek el a fluoreszcencia sugárzás felbontására szolgáló egységek (analizátor kristályok, Soller-kollimátorok és a lágy röntgensugárzás mérésére szolgáló proporcionális detektor). Ebből a részből és a mintatartó házból a levegő kiszivattyúzható, evakuálható. A gyári beállítás és előírások betartásával megelőzhető minden innen származó hiba.

1.1.5. Goniométer

Az analizátorkristályblokk és a detektorok mozgatását végzi a fluoreszcencia sugárzás hullámhossz szerinti felbontásához. A korszerű goniométer beállítási pontossága 0,002 Bragg-szögfok.

1.1.6. Detektor

A mintában levő elemek fluoreszcencia sugárzását elektromos jellé alakítja. Az átalakítás pontossága nagyon sok tényezőtől függ. A gyári előírás gondos betartása és nem túlzottan nagy sugárintenzitás esetében nem kell számolni a detektor konverziós hibáival. 10^5 imp/sec sugárintenzitás felett számításba kell venni a detektor holtidejét. Ennek elhagyása 0,001–0,01% hibát okoz a mért impulzus sűrűség függvényében.

1.1.7. Mérőelektronika

Összefoglaló elnevezés, amely minden elektronikus berendezést magában foglal, ami a detektor jelét analóg vagy digitális formában feldolgozza. Ez az egység számtalan hiba forrása lehet, ha nem hangolják össze az egész elemzési technológiával. Ennek részletes ismertetésétől eltekintünk és utalunk JENKINS R. – DE VRIES J. L. (1968) ki-tűnő könyvére. Az elektronika szakavatott kezelésekor nem keletkezik 0,01–0,001%-nál nagyobb precizitási hiba.

1.2. A röntgenfluoreszcenciás színeképelemzés pontossága

1.2.1. A mérőberendezés reprodukálóképessége: a „precizitás” (precision)

A precizitás azt fejezi ki, hogy az adott mérőberendezés milyen relatív hibával adja vissza a mutatott értékeket, amikor kizárólag a műszer beállítóegységeit állítjuk oda-vissza.

A mérőelektronika precizitása analóg üzemmódban 0,01–0,001% között változik típustól és ártól függően. A hosszúidejű precizitás a rendelkezésre álló eszközöknél nem jobb 0,01%-nál. Az elektronika végső láncszeme, a regisztráló kompenzográf, viszont legfeljebb csak 0,1%-os pontosságú leolvasást tesz lehetővé. Digitális üzemmódban lehetőség van 0,001%-os pontosságú leolvasásra is, azaz a digitális üzemmód kihasználja a mérőelektronika maximális rövididejű precizitását. Ha figyelembe vesszük a generátor, valamint a goniométer újra-vonalraállítási hibáját, akkor a generátor stabilitási hibája a mérőelektronika precizitásával egyenlő vagy annál nagyobb. Az elérhető műszerprecizitást analóg üzemmódban, mint már említettük, a kompenzográf leolvasási pontossága szabja meg, ami *max. 0,1%*. Digitális üzemmódban alapvetően a generátor szabja meg a precizitást, de figyelembe véve a goniométert is, az egész mérőrendszer precizitása nem lehet jobb 0,01%-nál.

1.2.2. A mérőberendezés + egyetlen vizsgálandó minta együttes reprodukálóképessége (accuracy)

Az együttes reprodukálóképesség (accuracy) azt fejezi ki, hogy egyetlen minta ismételt mérésekor milyen relatív hibával kapjuk vissza a mért értékeket.

A röntgenfluoreszcenciás spektrométer geometriájából következik, hogy a mintát érő gerjesztő sugárzás eloszlása inhomogén (2. ábra). Mivel a detektor érzékenysége nem egyenletes az ablak egész felületén, ezért az inhomogén besugárzás miatti szintén inhomogén fluoreszcenciás sugárzás statisztikus hibát okoz a detektor elektromos jelében. A hiba mint statisztikai jelenség, a következő képlet szerint számolható:

$$\epsilon = \text{RSD} = \frac{100}{\sqrt{T} \cdot (\sqrt{r_p} - \sqrt{r_b})} \cdot \%$$

ahol: RSD = relatív standard deviáció;

T = a teljes mérési idő;

r_p = az adott csúcs maximumában mért teljes impulzus szám;

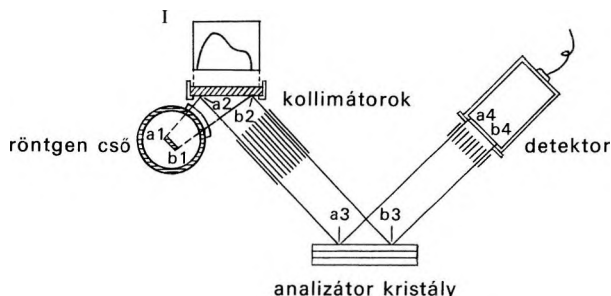
r_b = a háttér mért teljes impulzus száma.

Induljunk ki egy gyakori értékből: legyen $T = 100$ sec, $r_p = 100\,000$ imp/sec, $r_b = 100$ imp/sec, akkor $\text{RSD} = 0,03\%$.

A hiba valamelyest csökkenthető a mintának a saját síkjában való forgatásával, de a fenti esetben nem csökkenthető ez a hiba 0,01% alá. A mérési idő növelésével csökken a hiba, de ennek határt szab az egész berendezés hosszúidejű stabilitása. Elfogadható irányzámként lehet venni, hogy az „együttes reprodukálóképesség” *nem lehet jobb digitális üzemmódban sem 0,01%-nál*. Analóg üzemmódban legfeljebb az üzemmód precizitása, *a 0,1% érhető el!*

1.2.3. A mérőberendezés megbízhatósága (figure of merit)

Az elérhető megbízhatóságot alapvetően nem a precizitás és nem az együttes reprodukálóképesség, hanem a *vizsgálati- és az összehasonlító minták közötti különbség*

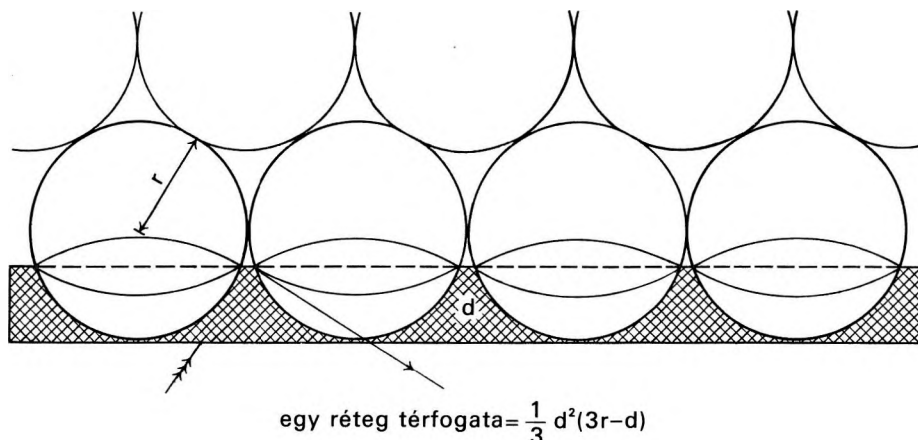


2. ábra. A röntgenfluoreszcenciás spektrométer egységeinek elhelyezkedése

szabja meg. Ahhoz, hogy irányértéket lehessen megadni, a következőket kell figyelembe venni.

A röntgenfluoreszcenciás szinképelemzés jellegzetesen *felületi lokálemzés*. Ez azt jelenti, hogy a felület igen vékony, néhány század milliméter vastagságú rétegének kémiai összetételét adja meg. Ebből következik, hogy a vizsgált felület fizikai állapota, az elemek homogén eloszlása alapvető az elemzés megbízhatósága szempontjából. Példaként vegyünk egy porfíros kőzetet, a biotit-gránitot. Ha több felületi csiszolatot készítünk a kőzet egy, kőzettenilag egynemű darabjából, könnyen belátható, hogy az egyes ásványi alkotók mennyisége statisztikusan változik az ásványok felület-százalékában kifejezve. Minthogy az egyes ásványok kémiai összetétele különböző, a különböző felületekről készült kémiai elemzések szükségszerűen különbözők lesznek, noha az elemek százalékanak összege elméletileg 100% lesz. Az eredmények szórása annál nagyobb, minél durvább kristályokból épül fel a kőzet és minél nagyobb a kémiai különbség az egyes kristályok között. Biotit-gránit esetében a K-tartalom relatív szórása a felületi 0,01 mm vastag rétegben elérheti a 10 rel. %-ot is. Nyilvánvaló, hogy ez a hiba messze meghaladja a mérőműszer precizitását, vagy reprodukálóképességét. A minta ásványtani állapotából, ill. összetételéből származó hibát *ásványtani hatásnak* nevezik.

Ez a hiba a minta aprításával csökkenthető, és „végtelen finomra” való őrléssel meg is szűnne. A valóságban azonban ezt nem lehet megvalósítani az egyes ásványok pl. a csilámok nehéz őrlhetősége, vagy mások pl. kalcit könnyű őrlhetősége miatt. Ez utóbbiak pora ugyanis mint puha párna védi az ellenálló szemeket az őrlő koptatástól és nyírástól. *Pormintában mindig maradnak nagyobb szemcsék és a köztes teret az igen finom por tölti ki;* a még kellőképpen meg nem őrlött szemcsék összetétele különbözik a már finomra őrlött – beágyazó – átlagétól, és így a minta a kémiai elemeloszlást tekintve inhomogén. A 3. ábra (JENKINS R. 1970 után) is a létrejövő inhomogenitásra hívja fel a figyelmet. Ezekhez járul még egy tényező. Ha egyes ásványok *orientációra hajlamosak*, (tű vagy lemez alakúak) pl. azbeszt, amfibol, csillám stb, akkor ezek tengelyükkel vagy lapjukkal elfeksznek a minta felületén és azt a látszatot keltik, mintha koncentrációjuk olyan nagy lenne a minta belsejében is, mint a vizsgált felületen.



3. ábra. Kétfázisú minta vázlata, amelyben a röntgen sugár behatolási mélysége (d) kisebb az átlagos szemcse sugaránál (JENKINS R. 1970 után)

A felületi elemi inhomogenitás tisztán őrléssel nem szüntethető meg. Kedvező esetben 0,1 rel. %-ig csökkenthető, de kedvezőtlen esetben néhány rel. % is maradhat. Vannak ugyan matematikai módszerek (DE JONGH W. K. 1970) a porminták heterogenitásának figyelembevételére, de ezek többnyire elhanyagolásokkal dolgoznak.

Az ásványtani- és a szemcse-inhomogenitási hiba megnyugtató módon csak úgy küszöbölhető ki, ha feloldjuk a mintát, vagy ömledéket képezünk belőle. A valódi oldat egyértelműen a jobb megoldás, mivel az ömledék esetében különféle összetételű szilárd üvegfázisok maradhatnak, ha nem biztosítjuk az olvadék gondos homogenizálását (JENKINS R. 1970). Ma már vannak olyan olvadékkészítő automaták is, amelyek valóban homogén üvegtárcsát adnak. A valódi és a szilárd oldattal – különösen ha az a belső standardot valamint a minta tömegabszorpciós együtthatóját kiegyenlítő elemeket is tartalmazza hozzákeverve – elérhetjük a maximális megbízhatósági tényezőt, a 0,1–0,08 rel. %-ot.

Összefoglalva a megbízhatóságra vonatkozóan fentebb leírtakat, meg lehet állapítani, hogy a röntgen spektrométer analóg üzemmódja tökéletesen megfelel a maga 0,1 rel. %-os precizitásával a leggondosabban végzett mintaelőkészítéssel kapható maximális 0,1–0,08 rel. %-os elemzési megbízhatóság eléréséhez. Vannak azonban olyan speciális alkalmazási területek, ahol kimondottan szükség van a digitális üzemmóddal nyerhető 0,01 együttes reprodukálóképességre (pl. homogenitás vizsgálat).

1.2.4. A röntgenspektrometria összehasonlítása más módszerekkel az elemzési pontosság szempontjából

Az előzőekben tárgyilagosan áttekintettük a röntgenfluoreszcenciás spektrometria pontossági viszonyait. Visszatekintve látjuk, hogy a műszer precizitása kiváló, csak az

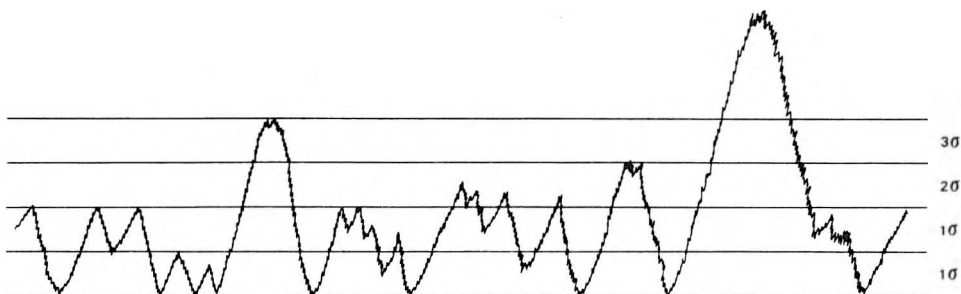
atomabszorpciós spektrométeré egyenértékű ezzel. Ami az együttes reprodukálóképességet illeti, abban nincsen versenytársa. Ez teszi alkalmassá arra, hogy porminták (pl. standardminták) homogenitását ezzel az eszközzel lehet legmegbízhatóbban ellenőrizni. Ami a 0,1–0,08 rel. % megbízhatóságot illeti, az a már említett legkedvezőbb koncentráció-tartományra vonatkozik.

Az egyéb vizsgálati módszerek optimális megbízhatósági paramétereivel összehasonlítva azt találjuk, hogy az gyakorlatilag azonos az atomabszorpciós spektrometriával és a polarográfiával elérhető pontossággal.

Eddig hallgatólag mindig a főelem meghatározások pontossági tényezőiről volt szó. Némileg más szempontok és pontossági összefüggések érvényesek a nyomelem-zéseknél.

1.2.5. Nyomelemzések problémái

Az elemzés megbízhatóságával egyenértékű a kimutatási határ. E két paraméter szorosabban függ össze, mint első pillanatra látszik. Vegyük pl. azt az esetet, amikor az alapvonal megbízhatósága σ %. Ez esetben akkor tekinthetjük megnyugtatóan valamely elem adott vonalának az alapvonal megemelkedését, ha 3σ -nál nagyobb az alapvonal és a megemelkedés csúcsa között a különbség (4. ábra).



4. ábra. Az alapvonal ingadozása ($1-3\sigma$) és elemcsúcs ($>3\sigma$) helye a regisztrátumon (bővebb magyarázat a szövegben)

Ez a kép a statisztikai $3 \times \sigma = 99,7\%$ biztonságot teszi szemléletessé.

Az analitikusok meggyőződéssel vallják, hogy már 2σ különbség is teljesen elegendő a kimutathatósághoz. Bizonyára ez így igaz is, mert a statisztika nem számol azzal a műszerrel való egygyálással, ami a mérés folyamatában a műszer és „gazdája” között kialakul. Mindkét definíció szerint összefüggés van a kimutatási határ és a háttér sugárzás – az alapvonal – ja, a σ_n között. JENKINS R. – DE VRIES J. L. (1968) képlete szerint:

$$\sigma_h = \sqrt{\frac{I_h}{T_h}} \quad \text{ahol}$$

I_h = a csúcs maximuma alatt mért (vagy számított) háttérsugárzás intenzitása;

T_h = a háttérsugárzás mérési ideje.

A kimutatási határnál természetesen két mérést kell végezni, egyet a vonal csúcsánál, amiben a tiszta vonal és a háttérsugárzás együtt van jelen, a másik mérést a háttérsugárzás mérésére. Statisztikai matematikai megfontolásból $2 \cdot \sqrt{2} \cong 3$ faktorial meg kell szorozni a σ_h -t ahhoz, hogy a két mérés hibáját is figyelembe tudjuk venni. Ehhez járul még egy tényező, a sugárzás-intenzitást a koncentrációra átszámoló faktor

$$m = \frac{I_{\text{von}}}{C}$$

Így a kimutatási határ:

$$C_{\text{kimutatási}} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_h}{T_h}} \quad \text{ahol}$$

m = a kalibráló egyenes meredeksége;

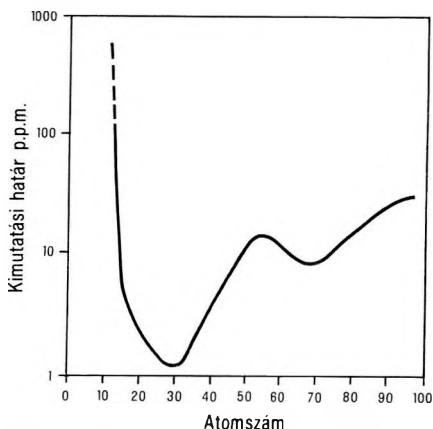
C = az adott elem koncentrációja.

Ez szemléletesen is belátható a 4. ábra alapján.

A kimutatási határ függ az adott elem mért hullámhosszától és néhány itt nem részletezett műszeres paramétértől. JENKINS R. – DE VRIES J. L. (1968) és JENKINS R. (1970) részletesen tárgyalja ezeket a tényezőket, itt csak a tőlük származó ábrát mutatjuk be (5. ábra).

A görbe két hasonló részből tevődik össze. Az 56-os atomszámig a K-sorozat vonalait tudjuk mérni, míg előlött az L-sorozatét. Az L-sorozat 8–10-szer kisebb hatásokkal gerjeszthető, mint a K-sorozat. A görbe második fele ezért 10-szer kisebb amplitúdójú, illetve ennyiszor magasabban van a minimum pontja, mint az első szakaszon. Feltűnő, hogy a 25–40 atomszám között lenne a legérzékenyebb a spektrométer, ha csak a röntgencső folytonos sugárzásával gerjesztenénk a meghatározandó elemeket. Lehetőség van azonban különböző anódanyagú csövekkel, azok karakterisztikus sugárzásával, szelektív gerjesztést is végrehajtani. Ha ugyanis a meghatározandó elem K-, vagy L-sorozatú, abszorpciós élének a rövid hullámhosszú oldalára eső karakterisztikus csősugárzás kerül, akkor ez a vonal az előbbi ábrán leolvasható értékhez viszonyítva akár 10–100-szor is érzékenyebben gerjeszthető. Így áll elő az az eset, hogy W sugárzással szelektíve lehet gerjesztetni a Zn-t 0,1 ppm kimutatási határral, ugyanakkor folytonos csősugárzással csak 1–2 ppm a kimutatási határa. Ez még így is kitűnő az emissziós optikai szinképelemzés néhány száz ppm-es értékéhez viszonyítva. Ellenkező példa is van. Az Ag emissziós optikai szinképanalitikai úton 0,1 ppm kimutatási határral mutatható ki, de röntgenfluoreszcencián csak 8–10 ppm-el.

A kimutatási határ csökkentésére *számtalan eljárást dolgoztak ki*, s kb. egy nagyságrendet lehet nyerni a készüléknek a speciális feladathoz való beállításával. További lehetőséget jelent a mintában levő nyomelem valamilyen kémiai módszerrel való kinyerése és dúsítása.



5. ábra. A kimutatási határ az atomszám változásának függvényében (JENKINS R. – DE VRIES J. L. 1968 után)

A nyomelemzésekre vonatkozó információk az 1. táblázatban találhatók. Ez az összefoglaló táblázat elemek szerinti csoportosításban megadja, hogy milyen úton milyen kimutatási határ érhető el.

1.3. Az elemzési megbízhatóság és elemi koncentráció közötti kapcsolatok

Nyilvánvaló, hogy egy elem mennyiségi meghatározásának biztonsága rossz a kimutatási határ közelében. Amint nő az elemzővonal intenzitása a háttéréhez viszonyítva, egyre jobb lesz a helyzet, esetleg el is lehet hagyni a háttérintenzitás mérését, ami azonnal $2 \cdot \sqrt{2} \cong 3$ -szoros csökkenéshez vezet. Könnyen belátható, hogy ismét rosszabb lesz az elemzési megbízhatóság, ha az adott elem koncentrációja közelít a 100%-hoz. Elfogadható egyszerűsítéssel élve olyan kétkomponensű rendszerről van szó, amelynek az alapanyagösszetétele igen erősen változik a meghatározandó elem változásának következtében. Meghökkenő módon éles matrixhatáshoz jutunk. Különleges óvintézkedés nélkül pusztán ez a tény néhány rel. % hibát okozhat. Spekulatív úton is eljuthatunk ahhoz a kísérletileg igazolt tényhez, hogy *a röntgenfluoreszcenciás szinképelemzés leginkább megbízható (kicsi az elemzési hibája) az 1–75%-os koncentráció-tartományban.* Megfelelő óvintézkedéssel, oldat vagy szilárdoldat (ömladék) készítéssel és ami ezzel együtt jár, a meghatározandó elem hígításával, sőt a minta és a kalibráló sorozat közötti sugárbesorpció csökkentő anyagok bevitelével vissza tudjuk vezetni a mintánkat a legkedvezőbb koncentráció tartományba. Ezért úgy módosul az előbbi tétel, hogy *a röntgenfluoreszcenciás szinképelemzés megbízhatósága 0,5% koncentráció fölött a legnagyobb és állandó!*

A 0,1%-os koncentráció-tartomány alatt sem a hígítás, sem az abszorpció puffer hozzáadása nem járható út, mert az ugyan csökkentené a minta és az etalonsor közötti különbséget, de annyira lecsökkenne a hasznos vonal intenzitás, hogy a számlálási statisztika

1. táblázat

Kimutatási határ elemenként (W és Cr röntgenső felhasználása esetén)

Elem	Röntgen cső		Elem	Röntgen cső		Elem	Röntgen cső	
	W	Cr		W	Cr		W	Cr
	Kimutatási határ			Kimutatási határ			Kimutatási határ	
	(ppm)	(%)		(ppm)	(%)		(ppm)	(%)
Na	—	0,1 —1,0	Rb	10	—	Eu	100	—
Mg	—	0,2 —1,0	Sr	10	—	Gd	100	—
Al	—	0,1 —0,8	Y	20	—	Tb	100	—
Si	—	0,05 —0,5	Zr	20	—	Dy	100	—
P	—	0,05 —0,5	Nb	20	—	Ho	100	—
S	—	0,01 —0,1	Mo	20	—	Er	100	—
Cl	—	0,05 —0,1	Rn	30	—	Tm	100	—
K	—	0,005—0,01	Rh	30	—	Yb	100	—
Ca	—	0,001—0,01	Pd	40	—	Lu	100	—
Sc	50	5 (ppm)	Ag	40	—	Hf	50	—
Ti	50	1 (ppm)	Cd	50	—	Ta	20	—
V	20	—	In	50	—	W	—	—
Cr	20	—	Sn	50	—	Re	20	—
Mn	20	—	Sb	70	—	Os	20	—
Fe	10	—	Te	80	—	Ir	30	—
Co	10	—	J	50	—	Pt	40	—
Ni	5	—	Cs	50	—	Au	50	—
Cu	1	—	Ba	70	—	Hg	50	—
Zn	1	—	La	100	—	Tl	80	—
Ga	30	—	Ce	100	—	Pb	50	—
Ge	20	—	Pr	100	—	Bi	50	—
As	10	—	Nd	100	—	Th	50	—
Se	10	—	Pm	100	—	U	50	—
Br	20	—	Sm	100	—			

tikai hiba túlkompenzálná az így remélt pontossági nyereséget. Csak az eredeti porminta elemzése jöhet szóba, azokkal az óvintézkedésekkel, amelyek segítenek. A mintát a lehető legfinomabbra porítjuk, a sűrűségkülönbségek kiegyenlítésére nagy nyomással pasztilázzuk, a kritikus elemek (általában a Ca-nál könnyebb elemek) meghatározásához kevés belső standardot keverünk a pormintához és a mérés alatt forgatjuk a mintát stb. Minden lehetőt megtéve a 0,01–0,5%-os koncentráció-tartományban 1–5 rel. % megbízhatóságú elemzést tudunk végezni. Összehasonlításként annyit, hogy a komplexometriás titrimetrius Ca és Mg és általában a titrimetriás elemzések ilyen megbízhatóságúak.

A nyomelemek tartományában 0,01% koncentráció alatt még a belső standard hozzáadása sem engedhető meg. Nemcsak a hígítás elkerülése miatt, hanem az ezzel bevitt nemkívánatos egyéb szennyezés miatt sem. Ahogy haladunk a kimutatási határ felé, úgy csökken a megbízhatóság. A néhány tíz ppm-es tartományban meg kell elégednünk a 20–30 rel. %-os megbízhatósági tényezővel is. A nyomelemdúsítás javítja a kimutatási határt, de semmit sem javít az egész módszer megbízhatóságán, ha bele vesszük a dúsítási eljárás veszteségeit és hibáit is, sőt súlyos szennyezési veszélyt is rejt magában. Igen gondos mérlegelést kíván, hogy egy dúsítási eljárás segítségül hívása kívánatos-e?

Itt kell emlékeztetni arra, hogy a geológiai mintavétel hibája összemérhető a nyom-elemzés megbízhatósági tényezőjével.

Összehasonlításként meg kell jegyezni, hogy az emissziós színeképelemzés megbízhatósága ehhez hasonló és esetenként még gyengébb; az atomabszorpciós színeképelemzése általában hasonló, de esetenként jobb.

A geológiai gyakorlatban gyakran kell szembenézni azzal, hogy csak igen kevés anyag áll rendelkezésre és ebből a kevésből kellene legalább a legfontosabb vizsgálatokat elvégezni. A röntgendiffrakciós fáziselemzésen és a röntgenfluoreszcenciás színeképelemzésen kívül nincs más módszer, ami az anyag megsemmisítése nélkül adna vizsgálati eredményt. A következőkben megvizsgáljuk, hogy milyen megbízhatóságú elemzést kapunk akkor, ha csak néhány tíz milligramm anyag áll a rendelkezésünkre.

1.4. Korlátozott mennyiségű anyag vizsgálati problémái

Behatóan foglalkozik ezzel a témával JENKINS R. — DE VRIES R. L. (1968) és MACDONALD G. L. (1970); a részletkérdések tekintetében ezekre a szerzőkre utalunk.

Kevés kivételtől eltekintve kis mennyiségű anyag esetén nincs mód maximális megbízhatóságú elemzések végzésére, hiszen belátható, hogy a kis anyagmennyiség nem engedi meg a teljes gerjesztő sugárnyaláb kihasználását, így az elégtelen gerjesztés miatt is kicsi lesz az érzékenység. Ilyen körülmények között a számlálási statisztikai hiba sem csökkenthető, mivel a mérési idő növelésének határt szab a spektrométer hosszúidejű stabilitása. Mindezt figyelembe véve 5–20 rel. % megbízhatósági tényezőjű elemzésekhez jutunk. Saját tapasztalatunk szerint közetminták esetében az ún. „vékonyréteg technika” a legmegfelelőbb. A kisméretű achát csészében nagyon gondosan és igen erőteljesen eldörzsölt anyagot hígított gumiragasztó oldattal ragadóssabbá tett mintatartó fólia aljára szórjuk és kocogtatással elterítjük a finom port, hogy egyenletesen fedje a ragacsos fólia teljes felületét. Ilyen esetben alig érvényesül a matrix hatás, mert annyira vékony a mintaréteg és annyira híg is. A fluoreszcenciasugárzás intenzitása egyenesen arányos ebben az esetben a gerjesztő sugárkévében levő atomok számával. A megbízhatóságot csökkentő tényezők a számlálási statisztikai hiba, a nem kifogástalanul kézben tartható rétegvastagság és a sugárkévében levő vizsgálati felület nagysága, azaz a vizsgálati térfogat.

A röntgenfluoreszcenciás színeképelemzésértékét nem lehet túlbecsülni, ha figyelembe vesszük, hogy ugyanerről a mintáról elkészíthető a röntgendiffrakciós fáziselemzés is. A por összetételbeli változás nélkül leoldható egy óraüvegbe töltött kevés oldószer segítségével, és elvégezhető még belőle elektronmikroszkópos, infravörös spektroszkópos és kedvező esetben még derivatográfiai vizsgálat is. Ilyen kevés anyagból semmi más módszerrel nem lehet ennyi értékes információt szerezni.

2. A RÖNTGENFLUORESZCENCIÁS SZÍNKÉPELEMZÉS FÖLDTANI ALKALMAZÁSA

2.1. Nyomelemzés

Az előzőekből már nyilvánvaló, hogy a röntgenfluoreszcenciás színképelemzés eredményes földtani alkalmazása egyrészt attól függ, hogy pontosan tudjuk, hogy mire akarunk választ kapni ezzel a módszerrel; másrészt, hogy a megoldandó feladat milyen elemzési költséget bír el.

Az első témakörben tudnunk kell, hogy a röntgenfluoreszcenciás színképelemzés *nem alkalmas* a 11. rendszámú elem, azaz a *Na-nál könnyebb elemek* meghatározására. A Na-tól a Si-ig bezárólag igen rossz a kimutatási határ (0,01% körül), ezért ezeket az elemeket nem lehet nyomelemként meghatározni. A P–Ca-ig terjedő elemsort is inkább az ún. főelemcsaládhoz kell sorolni, mert a kimutatási határuk 0,005% körül van az alap-

2. táblázat

A meghatározandó elemek és az elemzési paraméterek összefüggése
különleges elemzés során

Elem	Röntgen cső			Elem	Röntgen cső		
	W	Au	Mo/Nb		W	Au	Mo/Nb
	kimutatási határ (ppm)				kimutatási határ (ppm)		
Zn	1– 5	0,5– 2		Nd	10–20	10–30	
Cu	1– 5	1– 5		Xm	5–10	10–20	
Ni	5–10	5–10		Eu	5–10	5–10	
Co	5–10	5–10		Gd	5–10		
Fe	5–10	10–20		Hf	5–20		
Mn	10–30	10–30		Ta	10–30	10–20	
Cr	10–30	10–30		W			
Y				Pf			
Sr				Tu			
Rb				Hg			
Br				Tl			
Se				Pb			
*As				Bi			
Ba	20–50			Th			
La	20–30			U			
Ce	10–30						
Pr	10–30						
K-sorozatú adatok				L-sorozatú adatok			

* ha Pb nincs a mintában

anyag elemi összetételétől függően, de igen kedvező esetben pl. tiszta vulkáni üvegekben szóba jöhetnek mint meghatározható kisebbségi elemek. A *Ti-tól a Ba-ig terjedő elemsor képezi a tulajdonképpeni kedvező elemtartományt* a röntgenfluoreszcenciás szinképelemzés számára. Itt utalunk a már bemutatott 5. ábrára. A Te-től az U-ig terjedő elemi sor csak az L-vonalsorozat gerjesztésével elemezhető. Az 5. ábra tanúsága szerint az alap kimutatási határ kb. 8–10-szer magasabb, mint a K-vonalsorozat gerjesztésével kapható legkedvezőbb. Az 1. táblázatban állítottuk össze a nyomelemzésekre vonatkozó legfontosabb tájékoztató adatokat.

Egyes elemek esetében – megfelelő gerjesztőcső alkalmazásával és a célnak megfelelő gerjesztési paraméterek beállításával – szelektív és érzékenyebb gerjesztést lehet létrehozni.

A 2. táblázatban állítottuk össze az elérhető legalacsonyabb kimutatási határokat és az alkalmazandó gerjesztő csövet.

Tovább csökkenthető a kimutatási határ kémiai dúsítással. Az általunk kidolgozott úton RISCHÁK G. (1967, 1968, 1972) savanyú kőzetek esetében a kovasavtartalomtól függően 5–10-szeres javulást ért el a ritkaföldfémek, a Hf, a Ta esetében. Más, összetettebb eljárással kedvező esetben 10–100-szoros kimutatási határ csökkenést nyerhetünk. Ezek az eljárások azonban 2–10-szeresére is megnövelhetik az elemzési költséget.

2.2. Főelemek meghatározása

A főelemek meghatározására – mint már az analitikai részben megtárgyaltuk – két út van: egy korlátozott pontosságú elemzés finomra őrölt porminta és a hozzáadott belső standard pasztillává préselése (RISCHÁK G. 1967, 1971b) (ebben az esetben 3–5 rel. %-os megbízhatósági tényezőt lehet elérni); a másik út a nagy pontosságú elemzés nedves úton feltárt vagy Li–Na-tetraboráttal szilárd oldatba – ömledékbe – vitt mintával. Ebben az esetben a megbízhatósági tényező 0,5 rel. % alatt marad. Az első esetben 0,01% elemi koncentráció fölött lehet dolgozni, az utóbbi esetben csak 0,1% fölött.

A módszerek közötti választásnál elsősorban a pontossági igény és gyakran ezzel azonos súllyal az elemzési költség jön számításba. A feltárt minta elemzési költsége 2–5-szöröse a tablettázott pormintáénak.

2.3. Minta-igény

A fentiekből és az analitikai részben előadottakból is látszik, hogy az elemzés megbízhatóságához hozzátartozik az elemzendő minta megbízhatósága. Ezen azt kell érteni, hogy a megelemezett minta mennyire képviseli azt a földtani képződményt, amelyből származik. Ez a földtani anyagvizsgálat kényes kérdése. Ennek kifejtésére nem ad lehetőséget e módszertani füzet terjedelme. A problémának igen kiterjedt szakirodalma van és ennek ellenére sem megoldott ez az alapkérdés. A jelen keretek között csak arról tár-

3. táblázat

Adott átlagos mintabeli szemcseátmérőhöz tartozó szükséges mintamennyiség különböző homogenitási tényező ($\epsilon = 1\%; 0,5\%; 1,0; 0,5\%$ esetén)

 $\epsilon = 0,1\%$

d (mm)	mintamennyiség (g)						
	c = 0,01%	c = 0,5%	c = 1,0%	c = 5%	c = 10%	c = 20%	c = 50%
0,01	1,29	0,26	0,13	0,02			
0,02	10,36	2,06	1,03	0,20	0,09	0,04	
0,05	161,84	32,24	16,04	3,08	1,46	0,65	0,16
0,10	1294,7	258,0	128,3	24,62	11,66	5,18	1,30
0,20	10357,6	2063,2	1026,4	197,0	93,31	41,47	10,37

 $\epsilon = 0,5\%$

d (mm)	mintamennyiség (g)							
	c = 0,05%	c = 0,1%	c = 0,5%	c = 1,0%	c = 5%	c = 10%	c = 20%	c = 50%
0,01	0,10	0,05	0,01					
0,02	0,83	0,41	0,08	0,04				
0,05	12,95	6,47	1,29	0,64	0,12	0,06	0,03	
0,10	103,63	51,80	10,32	5,13	0,98	0,47	0,21	0,05
0,20	829,03	414,3	82,53	41,06	7,88	3,73	1,66	0,41

 $\epsilon = 1\%$

d (mm)	mintamennyiség (g)							
	c = 0,01%	c = 0,05%	c = 0,1%	c = 0,5%	c = 1,0%	c = 5%	c = 10%	c = 20%
0,01	0,13	0,03						
0,02	1,04	0,21	0,10	0,02				
0,05	16,20	3,24	1,62	0,32	0,16	0,03		
0,10	129,60	25,91	12,95	2,58	1,28	0,25	0,12	0,05
0,20	1036,7	207,2	103,6	20,63	10,26	1,97	0,93	0,41

 $\epsilon = 5\%$

d (mm)	mintamennyiség (g)						
	c = 0,005%	c = 0,01%	c = 0,05%	c = 0,1%	c = 0,5%	c = 1,0%	c = 5,0%
0,01							
0,02							
0,05	1,3	0,65	0,13	0,06			
0,10	10,4	5,18	1,04	0,52	0,10	0,05	
0,20	82,9	41,47	8,29	4,14	0,83	0,41	0,08

d = a porminta közepes szemcseátmérője (mm);

c = variációs állandó $\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$ (%);

c = 0,001%–50% a meghatározni kívánt összetevő várt %-os koncentrációja a mintában

4. táblázat

Adott őrlési finomsághoz tartozó homogenitási tényező (ϵ)-értékek különböző mintamennyiség
(0,5 g, 1 g, 5 g) felhasználása esetén

0,5 g anyag

d (mm)	Homogenitási tényező, ϵ (%)						
	c = 0,001%	c = 0,01%	c = 0,1%	c = 1,0%	c = 5%	c = 10%	c = 50%
0,01	1,61	0,51	0,16	0,05	0,02	0,02	0,01
0,02	4,56	1,44	0,46	0,14	0,06	0,06	0,01
0,05	18,03	5,70	1,80	0,57	0,25	0,17	0,06
0,1		16,13	5,10	1,60	0,70	0,48	0,16
0,2			14,42	4,54	1,99	1,37	0,46
0,5				17,94	7,86	5,41	1,80
1,0					22,23	15,30	5,10
2,0							14,42

1 g anyag

d (mm)	Homogenitási tényező, ϵ (%)						
	c = 0,001%	c = 0,01%	c = 0,1%	c = 1,0%	c = 5,0%	c = 10%	c = 50%
0,01	1,14	0,30	0,11	0,04	0,02	0,01	
0,02	3,22	1,02	0,32	0,10	0,04	0,03	0,01
0,05	12,73	4,02	1,27	0,40	0,18	0,12	0,04
0,10		11,38	3,60	1,13	0,50	0,34	0,11
0,20			10,18	3,20	1,40	0,97	0,32
0,50				12,66	5,55	3,82	1,27
1,00					15,69	10,80	3,60
2,00							10,18

5 g anyag

d (mm)	Homogenitási tényező, ϵ (%)						
	c = 0,001%	c = 0,017	c = 0,1%	c = 1,0%	c = 5,0%	c = 10%	c = 50%
0,01	0,51	0,16	0,05	0,02	0,01		
0,02	1,43	0,45	0,14	0,05	0,02	0,01	
0,05	5,66	1,79	0,57	0,18	0,08	0,05	0,02
0,10	16,00	5,06	1,60	0,50	0,22	0,15	0,05
0,20		14,31	4,52	1,42	0,62	0,43	0,14
0,50			17,88	5,63	2,47	1,70	0,57
1,0				15,92	6,97	4,80	1,60
2,0						13,58	4,53

d = a porminta közepes szemcseátmérője (mm);

ϵ = variációs állandó $\frac{\sigma}{x} \cdot 100$, (%);

c = 0,001%–50% a meghatározni kívánt összetevő várt %-os koncentrációja a mintában

gyalhatunk, hogy az elemzendő minta mennyire homogén, mennyiben képviseli önmagát, és hogy összhangban van-e a választott analitikai módszer megbízhatóságával.

A 3. és 4. táblázat a meghatározni kívánt összetevő 0,005–50% koncentráció-tartományában a homogenitási tényező (ϵ) a minta közepes szemcseátmérője (d) és a szükséges mintamennyiség összefüggéseit foglalja össze. A 3. táblázat megadja, hogy adott szemcsefinomság mellett milyen mennyiségű mintát kell feloldani és megelemezni, hogy a kívánt megbízhatósági tényezőt elérhessük. A 4. táblázat feltünteti, hogy adott homogenitási tényezőhöz milyen őrlési finomság tartozik, azaz segítséget nyújt a szükséges szemcsefinomság megállapításához. Minthogy mindkét táblázat adatai statisztikai megfontolásokon alapszanak, a kapott számadatok csak tájékoztató jellegűek, hiszen nem veszik figyelembe a röntgenfluoreszcenciás színeképelemzésnek azokat a sajátosságait, amelyeket az analitikai részben már megtárgyaltunk. A fenti két táblázat ugyanakkor nemcsak az analitikusoknak, hanem a vizsgálatot kérő geológusnak is hasznos segítség.

3. A RÖNTGENFLUORESCENCIÁS SZÍNKÉPELEMZÉssel MEGOLDHATÓ FÖLDTANI FELADATOK

3.1. Nyomelemzések felhasználása

Elsősorban geokémiai kutatási feladatokban használható és főként a ritka föld-fémek a Zr–Hf, a Nb–Ta, a Ca–Sr, a Bi, W, As, Ge–Ga, V, Ti, S, P elemzésénél, amelyeket a hagyományos optikai színképelemzéssel csak sokkal kedvezőtlenebbül lehet meghatározni.

Ezzel a módszerrel rosszul elemezhető elemek: Cl, Cr, Mn, Au, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, J, Cs, Pm, Sn, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Re, Os, Ir.

Ez a módszer felhasználható régészeti és gyűjteményi minták, valamint drágakövek *roncsolásmentes vizsgálatára*. Közvetlen kapcsolatban van ez a módszer az optikai és az atomabszorpciós színképelemzéssel, melyekkel egymást vagy kiegészítik, vagy párhuzamos kontrollt tesznek lehetővé.

3.2. Főelem meghatározások felhasználása

Mind geokémiai, mind ásványtani vagy kőzettani vizsgálatok céljából bevethető fegyver. Az analitikai részben tárgyalt igen nagy precizitás és együttes reprodukálóképesség miatt alkalmas technológiai termékek, vulkáni üvegek, drágakövek roncsolásmentes homogenitás-vizsgálatára is.

Mivel közvetlen kapcsolatban van a többi kémiai analitikai módszerrel is, ezért alkalmas azok rendszeres hibáinak kikutatására és ellenőrzésre. Alkalmas továbbá gyors kémiai elemzést biztosítva, a porminta pasztillákon végzett elemzésével a fázisanalitikai (pl.: röntgendiffrakciós, termikus és infravörös színeképi) vizsgálatok segítésére.

A főelem koncentrációtartományban minden elem jól elemezhető; a Na és Mg vizsgálatára kevésbé alkalmas.

Fel szeretnénk hívni a figyelmet arra, hogy az utóbbi időben terjed az ún. energiadiszperzív röntgenfluoreszcenciás színképelemzés. Ezek a berendezések nem analizátor kristállyal, hanem energiaszelektív félvezető sugárdetektorral bontják fel a fluoreszcencia sugárzást az elemek szerint és bonyolult elektronikával, sokcsatornás energia analizátorral, valamint mikroprocesszorral dolgozzák fel a detektor elektromos információit. Ez a berendezés egyszerre adja meg a mintában levő összes elemet. A felbontóképessége

jelenleg még kisebb, mint a kristálydiszperziós rendszeréé. Az ilyen „Edax”-rendszerű berendezés kisebb a hagyományos röntgenfluoreszcenciás berendezésnél, ára jelenleg azonos ez utóbbiével. Igen valószínű, hogy az elektronika árának rohamos csökkenésével előnyösebb helyzetbe kerül, mint a bonyolult és drága finommechanikát használó hagyományos kristálydiszperziós berendezés.

ZÁRSZÓ

Mind a nyom-, mind a főelem meghatározásoknál külön hangsúlyoztuk a költségeket, mint gyakran meghatározó tényezőt. Emlékeztetni kell azonban arra, hogy okos mintaválasztással kevesebb minta többet mond, mint a könnyű kézzel kiválasztott sok. Éppen ezért átgondoltan kiválasztott minták esetében megengedhető az a „luxus”, hogy a drágább és pontosabb vizsgálatot végeztessük, az összköltség változatlanul hagyása mellett. Az eredmény mindig a gondosakat igazolja.

Végül szeretnénk cáfolni egy igen elterjedt, de minden alapot nélkülöző vélemerényt, hogy ha valaki egy terület feldolgozását elkezdte egy módszerrel, akkor menet közben nem változtathat elemzési módszert. *Változtathat!* – de csak akkor, *ha az újabb módszer megbízhatósági tényezője egyenlő vagy kisebb mint a régi feldolgozásnál használté.* Ilyen esetben a régi és új módszer tökéletesen kapcsolódik. Ha az új módszer pontosabb, magától értetődik, hogy az elemzési adatokat csak a régivel azonos pontosságig szabad figyelembe venni. Ha nem így járunk el és nem vagyunk tekintettel az elemzési pontosságra (megbízhatósági tényezőre), akkor pl. 10 rel. % megbízhatóság mellett külön értékként kezelünk egy 450 ppm, 500 ppm és 550 ppm értéksort, pedig ezek ugyanazok. *Az elemzési adatot mindig a megbízhatósági olló közepében kell látni.*

4. IRODALOM

Rövidítések

É. J. = Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése, Budapest.
F.Kut.= Földtani Kutatás, Budapest.

* * *

- BLOCHIN M. A. 1963: Methoden der Röntgenspektralanalyse. — B. G. Teubner Verlags, Leipzig.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. — NAGY L.-né — RISCHÁK G. 1969: A földtani anyagvizsgálat helyzete, eredményei és fejlődésének iránya a Magyar Állami Földtani Intézetben. — F. Kut. 12. (1): 14–20.
- DE JONGH W. K. 1970: Heterogeneity effects in X-ray fluorescence Analysis. — Philips Bulletin. The Netherlands.
- JENKINS R. 1970: Rapid solutions to the particle size problem in X-ray fluorescence spectrometry. — Philips Bulletin. The Netherlands.
- JENKINS R. — DE VRIES J. L. 1968: Practical X-Ray Spectrometry. — N. V. Philips' Gloeilampenfabriken, Eindhoven. The Netherlands.
- MACDONALD G. L. 1970: Some applications of X-ray spectrometry involving small samples. — Philips Bulletin. The Netherlands.
- POWERS M. C. 1960: X-Ray Fluorescent Spectrometer Conversion Tables for Topaz, LiF, NaCl, EDDT and ADP Crystals. — Philips Electronic Instruments. Mount Vernon, New York.
- RISCHÁK G. 1965: Röntgenfluoreszcenciás szinképelemzés alkalmazása a földtani kutatásban. — É. J. 1963-ról.: 337–345.
- 1966: A Velencei-hegység közettípusainak röntgen-spektrográfiai vizsgálata. — É. J. 1964-ről.: 185–192.
 - 1967: Oldatok Ca- és K-tartalmának meghatározása röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzéssel. — É. J. 1965-ről.: 557–562.
 - 1967: Erfahrungen bei der Bestimmung von Seltenerdmetallen durch Röntgenfluorenz-Spektralanalyse. — Proceedings of the XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Debrecen, Hungary. 50. (8): 1483–1488.
 - 1971a: A ritkaföldfémek röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzésénél fellépő akadályok, azok kiküszöbölésének lehetősége és az elérhető kimutatási határok. — É. J. 1968-ról.: 405–412.
 - 1971b: Kőzetek vastartalmának röntgen-szinképanalitikai meghatározása. — É. J. 1969-ről.: 493–499.
 - 1972: Gyors Nb és Ta meghatározás röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzéssel. — Módszertani Közlemények. 1.: 17–27.
- SAGEL K. 1959: Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptions-Analyse. — Springer-Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg.

TARTALOM

Bevezetés	3
1. A röntgenfluoreszcenciás színeképelemzés problémái	4
1.1. A berendezés fő egységeinek jellemzése	4
1.1.1. A generátor	4
1.1.1.1. Rövididejű stabilitás	4
1.1.1.2. Hosszúidejű stabilitás (drift)	5
1.1.2. Röntgencső (gerjesztő sugárforrás)	5
1.1.3. Mintatartó ház	6
1.1.4. Analizátor kristályház	6
1.1.5. Goniométer	6
1.1.6. Detektor	6
1.1.7. Mérőelektronika	6
1.2. A röntgenfluoreszcenciás színeképelemzés pontossága	6
1.2.1. A mérőberendezés reprodukálóképessége: a „precizitás” (precision)	6
1.2.2. A mérőberendezés + egyetlen vizsgálandó minta együttes reprodukálóképessége (accuracy)	7
1.2.3. A mérőberendezés megbízhatósága (figure of merit)	7
1.2.4. A röntgenspektrometria összehasonlítása más módszerekkel az elemzési pontosság szemszögéből	9
1.2.5. Nyomelemzések problémái	10
1.3. Az elemzési megbízhatóság és elemi koncentráció közötti kapcsolatok	12
1.4. Korlátozott mennyiségű anyag vizsgálati problémái	14
2. A röntgenfluoreszcenciás színeképelemzés földtani alkalmazása	15
2.1. Nyomelemzés	15
2.2. Főelemek meghatározása	16
2.3. Minta-igény	16
3. A röntgenfluoreszcenciás színeképelemzéssel megoldható földtani feladatok	20
3.1. Nyomelemzések felhasználása	20
3.2. Főelem-meghatározások felhasználása	20
Zárszó	22
4. Irodalom	23

**INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIÁS MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA
AZ ÁSVÁNYTANI VIZSGÁLATOKBAN**

Írta:
Dr. Földvári Mária

1. AZ INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA ELVI ALAPJAI

1.1. Az infravörös spektrum keletkezése

Az infravörös spektroszkópia az infravörös hullámhosszú ($1\text{ }\mu\text{m}$ – $30\text{ }\mu\text{m}$) elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatása során bekövetkező jelenségek vizsgálatán alapuló módszer. Az ásványtani vizsgálatok során főleg az abszorpciós IR spektroszkópia terjedt el, és eddig kevésbé alkalmazták a reflexiós spektroszkópiát. Az abszorpciós IR spektroszkópia annak a vizsgálatán alapul, hogy az anyag a rábocsájtott infravörös sugarakból milyen hullámhosszú komponenseket nyel el. Ezek az elnyelési helyek az anyagra specifikusak.

Az infravörös spektroszkópia molekula spektroszkópia, a szelektív abszorpció a molekulák belső mozgásaival (az atomok molekulán belüli rotációja és vibrációja) kapcsolatos. A tömegpontok forgó- ill. rezgőmozgását előidéző energia felhasználódása eredményezi az adott hullámhosszhoz tartozó energiacsökkenést.

A *rotációs spektrum* főleg az atomoknak a molekulán belüli elrendeződéséről és az atomok távolságáról szolgáltat információkat, a vibráció a molekula atomjai között működő erőket jelzi.

A szilárd halmazállapotú anyagok vibrációs színeképekkel rendelkeznek. A többatomos molekulák rezgései bonyolult mozgások, amelyek a molekulát alkotó minden atom bonyolult mozgásából tevődnek össze.

A vibrációnak **2 alaptípusa** van:

vegyértékrezgés, melynek során az atomok a vegyértékkötések irányába mozdulnak, a kötési távolság periódikusan nő vagy csökken;

deformációs rezgés, melynek során az atomok közötti szögek változnak periodikusan.

Ezek az alapmozgások az elektronfelhővel rendelkező magok taszító és a vegyértékelektronok összekötő, ellentétes erőitől származnak. Minden atom mozgása hat az összes többi atomra, egy atom kitérése maga után vonja az összes többi atom kitérését. Mégis az a tapasztalat, hogy a molekulák bizonyos atomcsoportjainak rezgési frekvenciái első sorban a kötésben résztvevő két atomon vagy atomcsoporton belül működő erőktől függnek és csak kis mértékben befolyásolja a molekula többi része. Ennek az a következménye, hogy az adott atomcsoportok vagy bizonyos kötések környezetüktől függetlenül az IR színeképben mindig ugyanazon szűkebb frekvencia intervallumban okoznak

elnyelési sávokat. Egy-egy sáv egy-egy ún. *normálrezgésnek* felel meg, mely a molekula atomjai bonyolult rezgéseinek x , y , z koordináta rendszerben leírt vetülete. A karakterisztikus kötési- és csoportfrekvenciák alapján, *empírikus* módon anyagazonosítást végezhetünk.

1.2. A spektrumban kialakuló elnyelések számát, helyét és intenzitását befolyásoló tényezők

1.2.1. Az elnyelések számát befolyásoló tényezők

N számú atomot tartalmazó elemi cellának $3N-3$ normálrezgése van. Ezek közül azonban nem mind infraaktív. Az infravörös-aktív rezgések számát a molekula koordinációs egységeinek geometriája és szimmetria viszonyai szabják meg. *Azok a rezgések infravörös-aktívak, amelyek során a molekula vagy koordinációs egység eredeti szimmetria viszonyai megváltoznak.* Általában érvényes továbbá, hogy minél szimmetrikusabb egy vegyület, annál kevesebb sáv jelentkezik a spektrumban, mert a kevésbé szimmetrikus vegyületekben a rezgések szabadabban mehetnek végbe.

A felsorolt törvényszerűségeken kívül a sávok számát *növelik* az alapsávok felhangjai és kombinációi, melyek intenzitása nagyságrendekkel kisebb az alapsávokénál, s melyek a rezgések anharmonicitásának következményei.

A sávok számát növeli továbbá a „Fermi-rezonancia”, mely jelenséget akkor tapasztaljuk, ha egy alapsáv és egy felhang vagy kombinációs rezgése egybeesik, és az így kialakuló elfajult rezgések felhasadnak. Jellemző rájuk, hogy a felhasadt két sáv közel egyenlő intenzitású.

Növekedést okoz a degenerált sáv felhasadás, mely akkor jelentkezik, ha különböző normálrezgésekhez azonos frekvencia tartozik.

Csökkentő hatása az olyan kétszeresen, háromszorosan elfajult degenerált rezgés, melynél nem jelentkezik felhasadás.

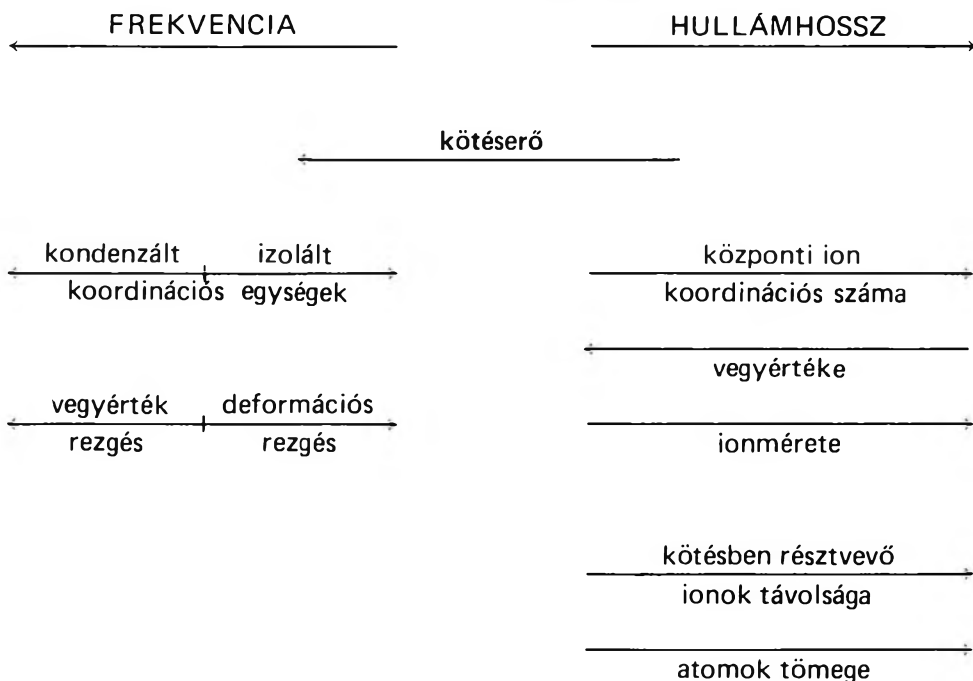
A törvényszerűségek alapján kiszámított sávok száma szintén csökken, ha

- az adott rezgések helye a spektrumtartományunkon kívül esik;
- a készülék gyengébb felbontású tartományában több sáv jelentkezik egymás közelében;
- a sáv nagyon gyenge, mert az azt kialakító rezgés során kicsi a dipólmomentum-változás.

1.2.2. A spektrumban kialakuló elnyelések helyét befolyásoló tényezők

A kialakuló sávok helyét a molekula atomjai között működő erők szabják meg.

A **vegyértékrezgések** mindig nagyobb energiájúak (nagy dipólusmomentummal járnak), mint a deformációs rezgések, ezért a spektrum magasabb hullámszámú tartományaiban jelentkeznek.



1. ábra. Összefüggések a rezgések helye és az azt befolyásoló tényezők között

A frekvenciát befolyásoló tényezők közül fontos szerepe van a **kötésben résztvevő atomok tömegének**. A harmonikus oszcillátor analógiája alapján a frekvencia (vagy hullámszám)

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \frac{k}{\mu}$$

ahol

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{redukált tömeg};$$

k = az atomok közti kötés erő kötésállandója;

c = fénysebesség.

Az ásványokat alkotó elemek közül a kisebb tömegűeknek van meghatározó szerepük a kialakuló kötés helyét illetően. A H-iont (protont, legkisebb tömegű elem) tartalmazó kötések a legerősebbek, ezek adják a spektrum legmagasabb hullámszámú (frekvenciájú) tartományában a sávokat.

A monoanionos vegyületeknél általában az anion a kristályrács legkönnyebb atomja, ezért a spektrumtartományban való elhelyezkedést alapvetően az anion szabja meg,

a kation csak kisebb szerepet játszik a kialakuló frekvencia befolyásolásában (pl. oxidok esetében $\pm 10\%$ a frekvenciaváltozás a kation hatására).

A monoanionos ásványok közül az *oxidok* rezgései az analitikai (közép) infravörös spektrum alacsonyabb hullámszámú tartományaiban jelentkeznek, míg a *szulfidok* és *halogenidek* nagyobb tömegük miatt a távoli infravörös spektrumban adják rezgéseiket, ezért a szokásos infravörös készülékkel nem vizsgálhatók.

A *komplex anionos vegyületek* mindegyikében található oxigén, ezért az alaprezgéseket az *oxigénnek megfelelő spektrumtartományban* találjuk. A komplex anionos ásványok esetében azonban különbséget kell tennünk az oxigén és a komplex anionon belüli kation közötti (ún. „internál”), valamint az oxigén és az anionon kívüli kation közötti (ún. „externál”) rezgések között. Az *externál kötések* a nagyobb kation–oxigén távolság miatt *sokkal gyengébbek*, ezért ezek a távoli infravörös tartományban jelentkeznek.

A komplex anionok ill. oxigén tartalmú koordinációs egységek rezgési sávjainak helyét befolyásolja a *központi kation koordinációs száma*. A koordinációs szám növekedése az egyes kötésekre vonatkozóan gyengítő hatású a térbeli gátlás következtében, ezért a nagyobb koordinációjú egységek az alacsonyabb hullámszámú spektrumtartományban jelentkeznek, és fordítva.

A koordinációnál kisebb mértékben, de befolyásolja a komplex anion rezgési frekvenciáját a *központi ion vegyértéke*. A vegyérték növekedésével nő a kötése erő, ezért vegyérték növekedés a magasabb hullámszámú tartomány felé tolja a sávot.

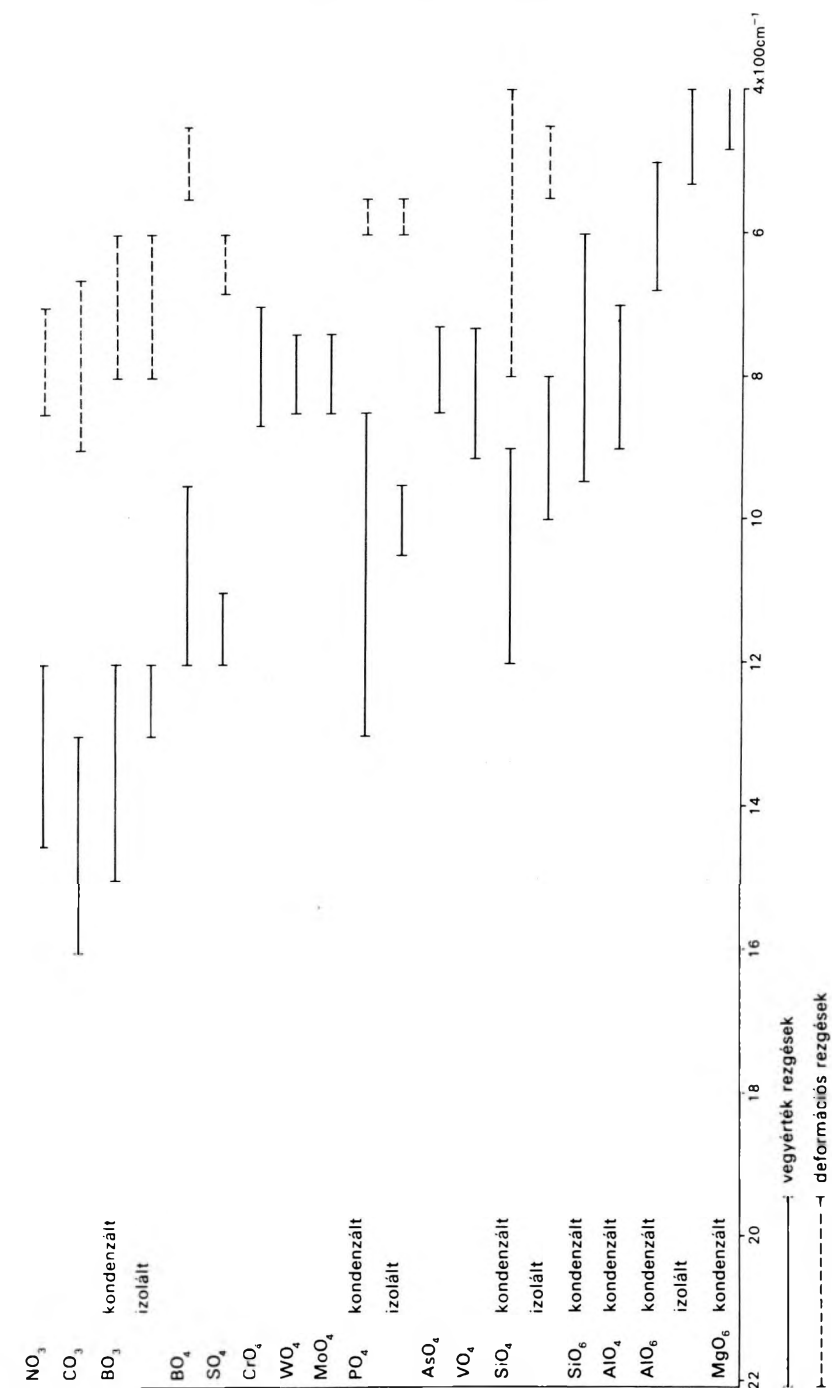
Azonos koordinációs szám és vegyérték esetén a kation méretének ill. tömegének növekedése kötéserő csökkenéssel jár.

A *kötésben résztvevő ionok* egymástól való *távolságának növekedése* kötéserő csökkentő hatású, ezért hullámszám csökkenést eredményez. A komplex anionos ásványokra vonatkozóan említettük, hogy az externál rezgések az analitikai infravörös spektrum tartományban nem észlelhetők. Mivel azonban a rezgések alakulását a koordinációs egység geometriája (az atomok egymástól való távolsága és szimmetria viszonyai) is befolyásolja, a *másodrendű kation* a komplex anion geometriai viszonyait *módosító hatása* következtében hatással van a sávok alakulására és kis mértékben frekvenciájára is. Ez a hatás teszi lehetővé az izomorf sorokon belül a külső kation változás hatásának vizsgálatát.

Fontos még megjegyezni, hogy ugyanazon koordinációs egység izolált állapotban alacsonyabb hullámszámnál adja rezgéseit mint kondenzált állapotban, ilyenkor ugyanis az oxigén két egyenlő erősségű kötésben vesz részt, s így erősebb kötés jön létre. A *kondenzáció* szimmetria- és frekvencia módosító hatását jól példázza a szilikátok Si–O vegyértékrezgési sávjának alakulása. A neozsilikátokból kiindulva az egyre magasabb fokú kondenzációval az Si–O sáv tartomány egyre magasabb hullámszámok felé tolódik el, a sáv tartomány pedig annál több sávra hasad fel, minél távolabb áll az atomelrendeződés a térhálózatos (szimmetrikus) szerkezettől. A tektoszilikátoknál a felhasadások száma 2–3, a neozsilikátoknál 4–5.

(Irodalom: MOENKE H. 1961a).

Az előzőekben felsorolt tényezők a rezgések helyének kialakításában együttesen vesznek részt, hatásuk komplex módon érvényesül.

2. ábra. Koordinációs rezgések sávjainak hullámszám értéke MO_x típusú komplex anionok esetén

A vibrációs spektrum sávjainak frekvenciáját befolyásoló felsorolt tényezőket sematikusan az 1. ábrán szemléltetjük. A 2. ábrán bemutatjuk a komplex anionok ill. MO_x koordinációs egységek rezgési tartományait.

1.2.3. A spektrumban kialakuló elnyelési sávok intenzitását befolyásoló tényezők

Az intenzitás nagysága függ:

- a rezgő atomok közti polaritástól ill. a rezgés dipólmomentum változásának nagyságától. Minél polárosabb egy kötés, ill. minél nagyobb a rezgéssel járó dipólusmomentum változás, annál erősebb sávot okoz a spektrumban;
- attól a hullámhossztól, amelynél a rezgés kialakul;
- a vizsgált anyag és a beágyazó közeg visszaverő képessége közti különbségtől;
- szilárd anyagok esetén a szemcsemérettől;
- az adott rezgés iránya és a beeső fény elektromos vektora irányának egymáshoz való viszonyától.

Rendezetlen izomorf helyettesítések és gyenge kristályosodottság sávszélesedést, intenzitás- és frekvencia csökkenést eredményezhet.

2. AZ INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA AZ ÁSVÁNYTANI GYAKORLATBAN

Az infravörös spektroszkópiát ásványok azonosítására, ásványok mennyiségi elemzésére, leggyakrabban pedig az ásványok szubmineralikus tulajdonságainak vizsgálatára alkalmazhatjuk.

2.1. Ásványazonosítás

E vonatkozásban az infravörös spektroszkópia *nem versenyezhet a röntgendiffrakciós módszerrel*, mert az ásványoknak csak egy része rendelkezik olyan speciális elnyelési sávokkal, melyek egyértelmű azonosításukat, különösen keverékekben lehetővé teszik. Már utaltunk rá, hogy pl. a szulfidok és halogenidek egyáltalán nem rendelkeznek elnyeléssel a közép infravörös tartományban.

2.2. Ásványok mennyiségének vizsgálata

Az infravörös spektroszkópia elvileg alkalmas mennyiségi elemzésre. A mennyiségi meghatározások alapja, hogy az egyes elnyelések intenzitása lineárisan változik az anyag mennyiségével, és hogy a spektrumok a komponensek spektrumainak egyszerű összegzésével jönnek létre.

A mennyiségi elemzés kalibrációs spektrumok készítésével ill. a tiszta komponensek extinkciós koefficienseinek meghatározásával végezhető el. A meghatározás pontossága elvileg elérheti az 1–2%-ot. A mennyiségi meghatározásnak ugyanakkor korlátai is vannak: legfeljebb 3–4 komponens egymás melletti kvantitatív analízise lehetséges. Nehézséget okoz, mint már utaltunk rá, hogy a kristályosodottsági állapot, a rácsban levő helyettesítések, a szemcseméret befolyásolja az extinkciós koefficiens nagyságát. Ezért általában célszerű az egyes ásványokra *lelőhelyenként kalibráló görbéket* készíteni. Sokszor okozhat problémát, hogy az adott ásvány nem áll rendelkezésünkre tiszta állapotban, s ezért nem oldható meg az extinkciós koefficiens meghatározása. A felsorolt nehézségek kiküszöbölésére a relatív intenzitások mérésével lehet a mennyiségi meghatározásokat elvégezni. Ebben az esetben az egyes ásványok elnyelési sávjainak részarányát határozzuk meg a teljes abszorpcióhoz viszonyítva.

(Irodalom: JÓNÁS K. — SOLYMÁR K. 1970.)

A gyakorlati nehézségek miatt a hozzáértők körében szélsőséges nézetek uralkodnak az infravörös spektroszkópia ásványos összetételek mennyiségi fáziselemzésre való alkalmazhatóságára vonatkozóan. Saját tapasztalataink arra utalnak, hogy az elemzési pontosság messze elmarad a szerves komponensek esetében elérhetőtől, sőt esetenként nincs is értelme kvantitatív mérőszámot megadni.

Az egyes ásványok *kimutatási határa* is erősen változó, és az adott ásvány kimutatási határát is befolyásolja, hogy milyen környezetben van jelen. Konkrét tapasztalataink e téren a bauxitokban előforduló ásványok kimutatási határaitra vonatkozóan vannak. *A bauxitban* közetalkotó mennyiségben *jelenlevő ásványok kimutatási határa általában 2–10% között változik.*

2.3. Szubmineralikus jellemzők vizsgálata

A spektrum kis eltéréseiből (hullámszám eltolódás, relatív sávintenzitás viszonyok, sávprofilváltozások stb.) értékes adatokat nyerhetünk az *ásványok szubmineralikus tulajdonságaira* vonatkozóan.

2.3.1. A rácsszerkezetben levő helyettesítések vizsgálata

Az elméleti bevezetőben már utaltunk arra, hogy az ionok vegyértéke, mérete, tömege stb. hogyan befolyásolják az adott elnyelési sáv helyét. Ha a rácsszerkezetben helyettesítések lépnek fel, akkor a helyettesítő ion is az említett szabályoknak megfelelően befolyásolja a rezgési sáv helyét. Az egymást helyettesítő ionok felsorolt tulajdonságai eltéréseinek mértéke szerint a helyettesítést egymástól eltérő jelenségek alapján észlelhetjük a spektrumban:

- ha az egymást helyettesítő ionok tömege és elektronegativitása hasonló, akkor az eredeti sávok fokozatos eltolódását és kiszélesedését észleljük;
- ha az egymást helyettesítő ionok tömege és elektronegativitása eléggé eltér, akkor új sáv jön létre a spektrumban, a helyettesítő ion tulajdonságainak megfelelő helyen.

Az ásványtanban az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok közül a helyettesítési vizsgálatokat alkalmazzák a leggyakrabban. Néhány példával illusztráljuk a lehetőségek széles skáláját.

2.3.1.1. Rétegszilikátok tetraéderes rétegében levő Al-helyettesítés vizsgálata

A rétegszilikátok elemi cellájában a tetraéderes réteg Si_2O_5 összetétellel vesz részt. Ennek a pontcsoportnak ideális esetben C_{6v} szimmetriája van. (A C_{6v} szimmetria az A_1 és E_1 speciesű rezgéseket engedélyezi IR aktívnak, ezek a spektrumtartományban 4 rezgési sávot eredményeznek.) A tetraéderes rétegben a Si helyén jelentkező Al helyettesítés a pontcsoport szimmetriáját C_s -re csökkenti, ezzel újabb, rendszerint gyenge rezgések válnak IR-aktívvá, melyek C_{6v} szimmetria mellett inaktívak. Az új rezgések szélesítik az ösz-

szes eredeti abszorpciót és hatással vannak a fő Si–O abszorpció helyzetére is. A csúcs helyét az Y érték, vagyis a tetraédes rétegben fellépő Al-helyettesítés mértéke szabja meg. Az Al/Si arány növekedésével az Si–O vegyértékrezgés ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) abszorpciója, az elméleti részben említett alapelveknek megfelelően, kisebb hullámszám felé tolódik.

A tetraédes rétegben megjelenő Al-helyettesítés új sávokat hoz létre 820 cm^{-1} -nél (Al–O[–]síkra merőleges deformációs rezgés), 730 cm^{-1} -nél (Al–O–Al síkban deformációs rezgés), valamint $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ -nél, mely azonban kb. az egyidejűleg csökkenő Si–O–Si rezgés helyén alakul ki, ezért az utóbbi a vizsgálatokra kevésbé alkalmas.

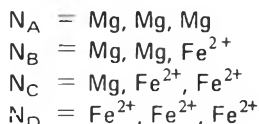
(Irodalom: HAYASHI H. – OINUMA K. 1967, LYON R. J. P. – TUDDENHAM W. M. 1960, VON RAHDEN H. V. R. – VON RAHDEN M. J. E. 1972).

A ritkább Fe³⁺→Si, valamint Be helyettesítésnek még érzékenyebb hatása van a spektrumra.

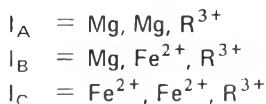
2.3.1.2. Rétegszilikátok oktaédes kationjainak vizsgálata

A rétegszilikátok oktaédes rétegeinek vizsgálata az oktaédes réteghez kötődő szerkezeti OH csoportok rezgéseinek elemzésén alapul. A 2:1 típusú rétegszilikátok elemi cellája 2 OH csoportot tartalmaz. Az OH vegyértékrezgések közül a szimmetrikus Raman-aktív, az antiszimmetrikus IR-aktív. Az OH csoport IR rezgéseinek frekvenciái érzékenyen jelzik környezetüket, elsősorban az oktaédes réteg kationját, melyhez az OH csoport kapcsolódik. A csillám-típusú szerkezetekre vonatkozóan dolgozták ki az oktaédes pozíciójú kationok jellegén alapuló ún. N, I és V rezgés-típusokat.

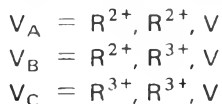
N-rezgések esetében az OH 3 db 2 értékű kationhoz kötődik. Lehetséges kombinációi:



I-rezgések esetében az OH 1 db 3 értékű és 2 db 2 értékű kationhoz kötődik. Lehetséges kombinációk:



V-rezgések esetében az OH 2 kationhoz kötődik. Lehetséges kombinációk:



Az R²⁺ kationok Mg vagy Fe²⁺, az R³⁺ kationok Al vagy Fe³⁺; a V (vacancy) üres oktaédermag pozíciót jelez.

A különböző típusú rezgésekre érvényes az N>I>V hullámszám. Ezen belül az

egyes kationok az elméleti bevezetőben felsorolt paramétereknek (ionrádiusz, vegyérték stb.) megfelelően érvényesítik hatásukat.

Látható, hogy a dioktaéderes ásványok OH csoportjának közvetlen környezete változatosabb, mint a trioktaédereseké – lehet 3 értékű vagy 2 értékű kation, vagy betöltetlen pozíció, továbbá a 2 és 3 értékű kation is változó. Ennek eredménye, hogy az OH csoport vegyértékrezgései a többféle hatás összegzését mutatják, általában szélesek és kevésbé jelzik tisztán az oktaéderes kation jellegét, mint a trioktaéderes csillámoknál. A sáv helye és alakja ezért értékes információkat nyújthat az oktaéderes réteg kationjaira vonatkozóan csillámok és a hasonló felépítésű 2:1 rétegszilikátok esetében.

Az oktaéderes pozícióban levő kationok jellegét a vegyértékrezgéseknél jóval kisebb intenzitású, síkban deformációs rezgések pozíciói is jelzik.

MgOH	→	600–670 cm ⁻¹
Fe ²⁺ Fe ³⁺ OH	→	800 cm ⁻¹
MgFe ³⁺ OH	→	800 cm ⁻¹
Fe ³⁺ OH	→	810–850 cm ⁻¹ (néha kettős)
MgAlOH	→	840 cm ⁻¹
Fe ³⁺ AlOH	→	890 cm ⁻¹
AlOH	→	915–950 cm ⁻¹

A síkra merőleges deformációs rezgések általában nagyon gyengék, ezért ezek kevésbé nyújtanak információt az oktaéderes réteg összetételére vonatkozóan.

(Irodalom: VEDDER W. 1964)

2.3.1.3. Al-helyettesítés goethitben

A bauxitokban található goethitben gyakran mutatkozik Al-helyettesítés, melynek hatása a röntgendiffrakciós, termikus és infravörös vizsgálatok regisztrátumain egyaránt megfigyelhető. Az infravörös spektrumban az Fe–OH deformációs rezgés 800–900 cm⁻¹ között levő sávjának magasabb hullámszám felé való eltolódása lineáris a goethitben levő Al-tartalommal. A sáveltolódással egyidejűleg az említett sáv intenzitása az Al-helyettesítés növekedésével az alumogoethitnél jellegzetesen csökken.

(Irodalom: SOLYMÁR K. – JÓNÁS K. 1971).

2.3.1.4. Cr-helyettesítés böhmritben

A böhmrit rácsba izomorf módon Cr tud beépülni. Mivel a Cr az Al-nál nagyobb ionrádiusszal rendelkezik, ezért a böhmrit OH vegyértékrezgéseit alacsonyabb hullámszám felé tolja. Itt is megfigyelhető egyidejűleg a sáv specifikus extinkciójának csökkenése.

(Irodalom: TARTE P. 1965).

2.3.1.5. Plagioklászok összetételének vizsgálata

Szintén helyettesítési vizsgálatként fogható fel a plagioklászok összetételének vizsgálata az aszimmetrikus Si–O–Si, Si–O–Al vegyértékrezgések (950–1200 cm⁻¹) és

a szimmetrikus Si—O—Si, Si—O—Al vegyértékrezgések ($660\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) helyének vizsgálata alapján. Az Al-tartalom növekedésével a fő Si—O rezgési tartomány súlypontja, valamint szimmetrikus vegyértékrezgés helye alacsonyabb hullámszám felé tolódik.

(Irodalom: THOMPSON C. S. — WADSWORTH M. E. 1957.)

2.3.2. Izomorf ásványok — ásványsorok vizsgálata

Az izomorf ásványok az izomorf helyettesítések szélső eseteit jelentik. Az izomorf ásványok és ásványsorok ezért az izomorf ásványok közötti különbségek miatt az infravörös spektrumra hasonló hatással vannak, mint amelyeket az izomorf helyettesítéseknél tapasztaltunk. Az oxidoktól eltekintve az izomorf sorok esetében az externál kationok változása jelenti a különbséget, a komplex anion azonos. Az elméleti bevezetőben utaltunk rá, hogy az externál kötések gyengeségük miatt közvetlenül nem észlelhetők az analitikai spektrumtartományban. Mivel azonban a másodrendű kation *módosítja* a koordinációs egység geometriai viszonyait, közvetve a rezgési helyeket is befolyásolni tudja.

2.3.2.1. Olivin-szerkezetek vizsgálata

Az előzőekben vázolt jelenség hatása észlelhető az olivin-szerkezetek infravörös spektrumán, ahol az SiO_4 vibrációk helye (a dupla Si—O vegyértékrezgés 950 és 1000 cm^{-1} és $870\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ között), valamint a háromszorososan degenerált deformációs rezgések (460 és 610 cm^{-1} között) egyaránt a külső kation rádiuszának függvényei. Ennek alapján sikeresen lehet olivin összetételekre következtetni.

(Irodalom: BURNS R. G. — HUGGINS F. E. 1972, TARTE P. 1965.)

2.3.2.2. Gránátok vizsgálata

Hasonló jelenségek figyelhetők meg a gránátok infravörös spektrumán, de az M^{2+} és M^{3+} kationok hatását nehezebb szétválasztani. Mindenesetre az 500 cm^{-1} -nél nagyobb hullámszámnál jelentkező Si—O vegyérték- és deformációs rezgések helye összefügg az elemi cella méretekkel.

(Irodalom: MOENKE H. 1961b.)

2.3.2.3. Karbonátok vizsgálata

A karbonátok CO_3^{2-} -ionja rezgéseinek helyét is befolyásolják a másodlagos externál kationok. Ez a hatás egyaránt észlelhető az aszimmetrikus vegyértékrezgés, a síkban deformációs- és a síkra merőleges deformációs rezgés esetén. A külső kation rádiuszának ill. tömegének növekedésével mindhárom rezgési frekvencia alacsonyabb hullámszám felé tolódik.

(Irodalom: ADLER H. H. — KERR P. F. 1963a, b.)

2.3.2.4. Egyes vízmentes szulfátok vizsgálata

Ugyancsak megfigyelhető a vízmentes Sr, Ba, Pb szulfát esetében a kation tömeg

növekedésével az SO_4^{2-} csoport aszimmetrikus vegyértékrezgéseinek alacsonyabb hullám-szám felé való eltolódása.

(Irodalom: ADLER H. H. – KERR P. F. 1965.)

2.3.3. Polimorf módosulatok elkülönítése

Mivel a spektrum alakulását befolyásoló tényezők között szerepelnek az ásvány ill. koordinációs egységeinek geometriája és szimmetria viszonyai, a kémiai összetételükben egyező, de rácsszerkezetükben különböző polimorf módosulatok elkülönítésére is lehetőség van. Példaként említhetjük a rutil, anatóz, brookit eltérő IR spektrumait.

2.3.3.1. Kalcit–aragonit elkülönítése

Hasonlóan jól elkülöníthető a kalcit és aragonit IR spektruma. Az aragonit cellában a CO_3^{2-} csoportok szimmetriája lecsökken, ennek a kalcitéhoz viszonyítva új sávok megjelenése a következménye. ($1050\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ között IR aktívá válik a szimmetrikus vegyértékrezgés, a deformációs rezgések pedig 2 komponensre hasadnak fel $830\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ és $690\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ között.)

(Irodalom: ADLER H. H. – KERR P. F. 1962.)

2.3.3.2. SiO_2 -változatok elkülönítése

Eltérő spektrumokat adnak az SiO_2 polimorf módosulatai is, így jól elkülöníthető egymástól a kvarc, a tridimit és a krisztobalit.

(Irodalom: JÓNÁS K. 1973, NEMECZ E. – BÉLAFINÉ RÉTHY K. 1961.)

2.3.3.3. Böhmit–diaszpor elkülönítése

A böhmít és diaszpor kristályszerkezetében jelentkező különbségeket jól jelzi az IR spektrum OH rezgési tartománya. Bár a diaszpor H kötése rövidebbek, mint a böhmítben, a diaszporban nincsen direkt kötés az egyenértékű OH csoportok között, ezért az OH vegyértékrezgések alacsonyabb frekvenciák felé tolódnak. Az OH csoportok elhelyezkedésének különbsége az OH deformációs rezgésekben is megnyilvánul. A böhmítnél 2, síkban deformációs OH rezgés IR aktív 1080 cm^{-1} és 1160 cm^{-1} -nél, míg a diaszpornál $960\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ közti tartományban az OH csoportok eltérő szimmetria viszonyai következtében a 2, síkban deformációs OH rezgés mellett egy, síkra merőleges deformációs rezgés is aktívá válik.

(Irodalom: FARMER V. C. 1974.)

2.3.4. Ásványszerkezet vizsgálatok

A törvényszerűségek ismeretében egyéb, a szerkezetre vonatkoztatható következtetések is levonhatók az infravörös spektrumokból.

2.3.4.1. Kaolinit

A szerkezetek térbeli elhelyezkedése nyomon követésének lehetőségét példázza a kaolinit, amelynek infravörös spektrumából következtetni lehet az oktaéderes réteghez kötődő OH csoportok pozíciójára.

A kaolinit elemi cellájában levő 4 OH csoport közül 3 a felületen helyezkedik el, 1 pedig az oktaéderes és tetraéderes réteg között. A 3 külső OH iránya és kötésjellege is eltérést mutat. A különféle pozíciók jól észlelhetők a kaolinit OH vegyértékrezgési tartományában elkülönülő 4 sáv alapján ($3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$), de a síkban deformációs OH rezgések is eltérnek a felszíni OH-k és a belső OH esetében (935 cm^{-1} és 915 cm^{-1} -es sávok). (Az 1:1 típusú trioktaéderes ásványok (szerpentin-félék) komplexebb, rendezetlenebb szerkezettel rendelkeznek, ezeknél nem lehet szétválasztani a belső és külső OH csoportokat.)

(Irodalom: FARMER V. C. 1968, GIESE R. F. – DATTA P. 1973, PARKER T. W. 1969, WADA K. 1967, WHITE J. L. – LAYCOCK A. – CRUZ M. 1970.)

2.3.4.2. Egyéb szerkezetvizsgálati példák

A *klorit ásványoknál* az esetek többségében jól elkülöníthető a hidroxid (brucit) és a 2:1 (csillám) réteghez kötött OH csoport.

(Irodalom: HAYASHI H. – OINUMA K. 1967, SOLYMÁR K. et al. 1975, SOLYMÁR K. – JÓNÁS K. 1971.)

Már utaltunk arra, hogy a *szilikátok* SiO_4 tetraédereinek Si–O vegyértékrezgési frekvenciáját az Al-helyettesítés hogyan befolyásolja. Ennek a sávnak a frekvenciáját befolyásolja az Si–O kötés hossza is.

Hasonlóan a *kloritok* esetében a b_0 cella paraméter csökkenésével csökken az Si–O vegyértékrezgés frekvenciája.

Infravörös spektrográffal mutatták ki, hogy a *thauzasit* ásványban a Si-nek szokatlan, 6-os koordinációja van.

(Irodalom: MOENKE H. 1964.)

Infravörös és Raman-spektroszkópia együttes alkalmazásával bővülnek a szerkezetvizsgálati lehetőségek. Ilyen módszerrel vizsgálták hazánkban a *böhmite* szerkezetében a H atomok lehetséges helyzetét.

(Irodalom: KISS B. A. et al. 1980.)

2.3.5. Amorf fázisokban kialakuló lokális kötéskapcsolatok kimutatása

Mivel az IR spektrum alakulását nemcsak a kristályszerkezet, hanem a molekulaszerkezet is befolyásolja, az infravörös spektroszkópia nemcsak kristályos, hanem amorf fázisokban kialakuló lokális kötéskapcsolatok kimutatására is alkalmas. Így például opálokból ki lehet mérni az amorf és kristályos kvarc arányát a $800/690\text{ cm}^{-1}$ -es extinkciók arányával, mivel az amorf kovánál csak az Si–O vegyértékrezgések (800 cm^{-1}) jelentkeznek, míg a kristályos kvarcnál a deformációs rezgés (690 cm^{-1}) is.

Üveges szerkezetekben is azonosíthatók az üvegszerkezetet kialakító koordinációs egységek sávjai, ha összességében a szerkezet rendezetlennek is tekinthető.

(Irodalom: JÓNÁS K. – SOLYMÁR K. 1970.)

2.3.6. Víztartalom kimutatása

Az ásványok különböző típusú *víztartalmának elkülönítése* sok esetben lehetséges az IR spektroszkópia segítségével. Így elkülöníthető az adszorbeált víz, a kristályvíz és a szerkezeti OH-ion. A különféle vizek elkülönítésének nagy jelentősége lehet pl. a zeolitok vizsgálata esetében. Az értelmezéseknél azonban gondosan kell eljárni, mert egyes esetekben a különféle származású OH vegyértékrezgések fedésbe is kerülhetnek.

(Irodalom: PÉCSINÉ DONÁTH É. 1966, 1968.)

2.3.7. Az ásványok rendezettségének vizsgálata

Elméleti megfontolások és tapasztalati megfigyelések teszik lehetővé, hogy infravörös spektrumok alapján véleményt nyilvánítsunk az ásványok rendezettségi vagy rendezetlenségi viszonyairól. A mérések relatív intenzitás-viszonyok mérésével, sávprofil-élesség és felbontás mérésével történnek.

2.3.7.1. Kaolinit-félék

Leggyakrabban alkalmazott módszer a kaolinit-félék rendezettségi állapotának mérése. Eerre több eljárás is ismeretes. Leggyakrabban az OH vegyértékrezgések intenzitásarányai alapján mérik a kaolinit rendezettségi viszonyait, de ismert eljárás az OH deformációs rezgések intenzitás arányaival jellemezni a kaoliniteket. Ismeretes olyan módszer, amelynél a vázrezgések, szimmetrikus és aszimmetrikus Si—O vegyértékrezgések felhasadásának ill. extinkciójának arányaival jellemzik a kristályosodottságot. A kaolinitek rendezettségi viszonyainak mérése genetikai következtetések levonására nyújt lehetőséget.

(Irodalom: GRIBINA I. A. et al. 1972, JÓNÁS K. 1977.)

2.3.7.2. Egyes Al-ásványok vizsgálata

Gibbsitek kristályosságát a különböző pozíciójú OH csoportok vegyértékrezgéseinek intenzitásarányával szokták jellemezni.

(Irodalom: BÁRDOSSY GY. et al. 1977.)

Böhmít esetben az OH vegyértékrezgés és OH deformációs rezgés frekvencia eltolódása jelezhet kisebb vagy nagyobb erejű H-híd kötést, azaz kristályosodottabb, rendeztebb szerkezetet.

Az utóbbi méréseknek keletkezési viszonyokra való következtetéseken kívül, feldolgozási technológia szempontjából is jelentőségük lehet.

(Irodalom: BÁRDOSSY GY. et al. 1977, KISS B. A. et al. 1980.)

2.3.7.3. Alkáli földpátok vizsgálata

Az alacsony keletkezési hőmérsékletű földpátváltozatok rendezett Al–Si eloszlásúak, a magas hőmérsékletűek rendezetlenek.

A jól rendezett mikroklin és az alacsony albit Si–O vegyértékrezgési tartománya $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ között 4–5 komponensre hasad fel, míg a rosszul rendezett szanidinnél és magas albitnál a fő rezgési tartomány finom szerkezete hiányzik.

Finom, ellenkező irányú eltolódások jelentkeznek a rendezettségre érzékeny rezgéseknél is $530\text{--}550$ és $630\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ tartományban is.

(Irodalom: HAFNER S. — LAVES F. 1957.)

2.3.7.4. Egyéb vizsgálatok

Saját tapasztalatunk, hogy a 2:1 rétegszilikátok esetében az Si–O deformációs rezgési sávok $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ közti száma és felhasadásuk mértéke jellemzi ezeknek az ásványoknak a kristályosodottsági fokát.

3. IRODALOM

Rövidítések

(A kézirat *-gal jelölve)

- A. Ch. = Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest.
 A. M. = Acta Universitatis Szegediensis, Acta Mineralogica et Petrographica, Szeged.
 Am. M. = The American Mineralogist, Menasha.
 Cl. M. = Clay Minerals, London etc.

* * *

- ADLER H. H. — KERR P. F. 1962: Infrared study of aragonite and calcite. — Am. M. 47.: 700–717.
 — 1963a: Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. — Am. M. 48.: 124–137.
 — 1963b: Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals. — Am. M. 48.: 839–853.
 — 1965: Variations in infrared spectra symmetry and site symmetry of sulphate minerals. — Am. M. 50.: 132–147.
- BÁRDOSSY GY. — JÓNÁS K. — SOLYMÁR K. 1977: Interrelations of bauxite texture, micro-morphology, mineral individualism and heteromorphism. — Economic Geology. 72.: 573–581.
- BURNS R. G. — HUGGINS F. E. 1972: Cation determinative curves for Mg–Fe–Mn olivines from vibrational spectra. — Am. M. 57.: 967–985.
- FARMER V. C. 1968: Infrared spectroscopy in clay mineral studies. — Cl. M. 7.: 373–387.
 — 1974: The infrared spectra of minerals. — Mineralogical Society Monograph 4. London.
- GIESE R. F. — DATTA P. 1973: Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite. — Am. M. 58.: 471–479.
- GRIBINA I. A. — TARASZEVICS J. I. — PLYUSNINA I. I. — BELOV N. V. 1972: The spectroscopical effects of disorder in kaolinite structure. — Vesztnik Moszkovszkovo Univerziteta (Geologija): 32–39.
- HAFNER S. — LAVES F. 1957: Ordnung Unordnung und Ultrarotabsorption II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. — Zschr. Krist. 109.: 204–225.
- HAYASHI H. — OINUMA K. 1967: Si–O absorption band near 1000 cm⁻¹ and OH absorption bands of chlorites. — Am. M. 52.: 1206–1210.
- JÓNÁS K. 1973: Szilikátok infravörös spektrofotometriás vizsgálata. — Építőanyag. 25.: 106–111.
 * — 1977: A bauxitásványok kristályos állapotának tanulmányozása kémiai és fizikai módszerekkel. — Kandidátusi disszertáció, Budapest.

- JÓNÁS K. 1979: Az infravörös spektroszkópia alkalmazása ásványok és kőzetek vizsgálatára. — *Korszerű Ásványtani Geokémiai Anyagvizsgáló Módszerek.*: 71–79.
- JÓNÁS K. — SOLYMÁR K. 1970: Determination of the mineral composition of bauxites by infrared spectrophotometry. — *A. Ch.* 66.: 1–11.
- KISS B. A. — KERESZTÜRI G. — FARKAS L. 1980: Raman and i.r. spectra and structure of boehmite (γ - AlOOH). Evidence for the recently discarded D_{2h}^{17} space group. — *Spectrochimica Acta.* 36A.: 653–658.
- KISSNÉ ERÖSS K. 1974: Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása. — *Műszaki Könyvkiadó.* Budapest.
- LYON R. J. P. — TUDDENHAM W. M. 1960: Determination of tetrahedral aluminium in mica by infrared absorption analysis. — *Nature.* 185.: 374.
- MOENKE H. 1961a: Ultrarotabsorption-spektrophotometrie und Silikatforschung. — *Silikattechnik.* 12.: 323–327.
- 1961b: Ultrarotspektrophotometrische Differenzierung von Mineralien der Granatgruppe im Spektralbereich $400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. — *VEB Carl Zeiss Jena Nachrichten.* 9.: 82–90.
- 1964: Another mineral with silicon in 6-coordination: Thauasite. — *Naturwissenschaften.* 51.: 239.
- NEMECZ E. — BÉLAFINÉ RÉTHY K. 1961: Szilikátásványok infravörös spektroszkópiai vizsgálata I. — *Filloszilikátok és amorf szilikátok.* — *Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei.* 5.: 287–301.
- PARKER T. W. 1969: A classification of kaolinite by infrared spectroscopy. — *Cl. M.* 8.: 135–141.
- PÉCSINÉ DONÁTH É. 1966: On the relationships between lattice structural and "zeolite water" in gmelinite, heulandite and scolecite. — *A. M.* 17.: 143–148.
- 1968: Some contribution to the knowledge of zeolites. — *A. M.* 18.: 127–141.
- von RAHDEN H. V. R. — von RAHDEN M. J. E. 1972: Some aspects of the identification and characterization of 14 Å chlorites. — *Minerals Science and Engineering.* 4.: 43–66.
- SERRATOSA J. M. — VINAS J. M. 1964: Infrared investigation of the OH bonds in chlorites. — *Nature.* 202.: 909.
- SOLYMÁR K. — JÓNÁS K. 1971: Aluminium inclusions in the goethite lattice and their importance for the Hungarian bauxites. — *Bányászati Kohászati Lapok (Kohász).* 104.: 226–235.
- SOLYMÁR K. — BÁRDOSSY GY. — JÓNÁS K. 1975: Chromium-containing boehmite and Al-containing chromium mineral in a bauxite sample from Severo-oneszhsk. — *Mineralogical and Technological Evaluation of Bauxites.* VÁMI–FKI. Budapest.
- TARTE P. 1965: Experimental study and interpretation of infrared spectra of silicates and germanates. — *Mem. Acad. r. Belg. Cl. Sci.* 35. parts 4a, b.
- THOMPSON C. S. — WADSWORTH M. E. 1957: Determination of the composition of plagioclase feldspars by means of infrared spectroscopy. — *Am. M.* 42.: 334–341.
- VEDDER W. 1964: Correlation between infrared spectrum and chemical composition of mica. — *Am. M.* 49.: 736–768.
- WADA K. 1967: A study of hydroxyl groups in kaolin minerals utilizing selective deuteration and infrared spectroscopy. — *Cl. M.* 7.: 51–61.
- WHITE J. L. — LAYCOCK A. — CRUZ M. 1970: Infrared studies of proton delocalization of kaolinite. — *Bull. Gr. Fr. Argiles.* 22.: 157–165.

TARTALOM

1. Az infravörös spektroszkópia elvi alapjai	3
1.1. Az infravörös spektrum keletkezése	3
1.2. A spektrumban kialakuló elnyelések számát, helyét és intenzitását befolyásoló tényezők	4
1.2.1. Az elnyelések számát befolyásoló tényezők	4
1.2.2. A spektrumban kialakuló elnyelések helyét befolyásoló tényezők	4
1.2.3. A spektrumban kialakuló elnyelési sávok intenzitását befolyásoló tényezők	8
2. Az infravörös spektroszkópia az ásványtani gyakorlatban	9
2.1. Ásványazonosítás	9
2.2. Ásványok mennyiségének vizsgálata	9
2.3. Szubmineralikus jellemzők vizsgálata	10
2.3.1. A rácsszerkezetben levő helyettesítések vizsgálata	10
2.3.1.1. Rétegszilikátok tetraéderez rétegében levő Al-helyettesítés vizsgálata	10
2.3.1.2. Rétegszilikátok oktaéderez kationjainak vizsgálata	11
2.3.1.3. Al-helyettesítés goethitben	12
2.3.1.4. Cr-helyettesítés böhmítben	12
2.3.1.5. Plagioklászok összetételének vizsgálata	12
2.3.2. Izomorf ásványok — ásványsorok vizsgálata	13
2.3.2.1. Olivin-szerkezetek vizsgálata	13
2.3.2.2. Gránátok vizsgálata	13
2.3.2.3. Karbonátok vizsgálata	13
2.3.2.4. Egyes vízmentes szulfátok vizsgálata	13
2.3.3. Polimorf módosulatok elkülönítése	14
2.3.3.1. Kalcit—aragonit elkülönítése	14
2.3.3.2. SiO_2 -változatok elkülönítése	14
2.3.3.3. Böhmít—diaszpor elkülönítése	14
2.3.4. Ásványszerkezet vizsgálatok	14
2.3.4.1. Kaolinit	15
2.3.4.2. Egyéb szerkezetvizsgálati példák	15

2.3.5. Amorf fázisokban kialakuló lokális kötés kapcsolatok kimutatása . . .	15
2.3.6. Víz tartalom kimutatása	16
2.3.7. Az ásványok rendezettségének vizsgálata	16
2.3.7.1. Kaolinit-félék	16
2.3.7.2. Egyes Al-ásványok vizsgálata	16
2.3.7.3. Alkáli földpátok vizsgálata	17
2.3.7.4. Egyéb vizsgálatok	17
3. Irodalom	19